



TITLE:

# ポリプロピレン系ブレンドの構造 と力学的性質( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

山口, 政之

---

CITATION:

山口, 政之. ポリプロピレン系ブレンドの構造と力学的性質. 京都大学,  
1999, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1999-05-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3152554>

RIGHT:

ポリプロピレン系ブレンドの  
構造と力学的性質

山口政之

1999 年

# 目 次

第1章	序 論	1
1.1	緒 言	1
1.2	ポリプロピレンの構造	3
1.3	ポリプロピレン系ブレンド研究の背景	4
第2章	ポリプロピレン系ブレンドの高次構造	12
2.1	緒 言	12
2.2	実 験	14
2.2.1	試 料	14
2.2.2	測 定	15
2.3	結 果	16
2.3.1	電子顕微鏡観察	16
2.3.2	動的粘弾性挙動	20
2.3.3	X線回折	28
2.4	考 察	30
2.5	結 論	33
第3章	ポリプロピレン系ブレンドの溶融粘弾性挙動	37
3.1	緒 言	37
3.2	実 験	37
3.2.1	試 料	37

3.2.2 測定	38
3.3 結果と考察	40
3.3.1 エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のレオロジー特性	40
3.3.2 ブレンドのレオロジー特性	41
3.3.3 熔融粘弾性と固体粘弾性との関係	48
3.4 結論	49
第4章 ポリプロピレン系ブレンドの結晶化挙動	52
4.1 緒言	52
4.2 実験	53
4.2.1 試料	53
4.2.2 測定	56
4.3 結果と考察	57
4.3.1 熔融状態の相溶性と結晶化挙動との関係	57
a. 結晶成長速度	57
b. 球晶組織	63
4.3.2 高次構造と結晶化条件との関係	67
a. 動的粘弾性挙動	67
b. 結晶領域の構造と結晶化条件との関係	70
c. 非晶領域の構造と結晶化条件との関係	73
4.4 結論	79
第5章 ポリプロピレン／エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ブレンド の力学的性質	84
5.1 緒言	84

5.2 実験	86
5.2.1 試料	86
5.2.2 測定	87
5.3 結果と考察	92
5.3.1 応力-ひずみ曲線	92
5.3.2 白化	97
5.3.3 赤外二色性	103
5.3.4 赤外スペクトルの波数シフト	105
5.3.5 未延伸状態の超音波特性	107
5.3.6 延伸過程の超音波特性	109
5.4 結論	113
第6章 非線形構成方程式による応力-ひずみ曲線の解析	116
6.1 緒言	116
6.1.1 結晶性高分子の構成方程式に関する研究の歴史的背景	117
6.1.2 線形粘弾性理論	118
6.1.3 戸田型ポテンシャル	122
6.2 非線形構成方程式	125
6.3 実験	131
6.3.1 試料	131
6.3.2 測定	131
6.4 結果と考察	134
6.4.1 ポリプロピレンの測定結果およびその妥当性	134
6.4.2 ポリプロピレン／エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 ブレンドへの適用	137



6.5 結 論	146
第7章 ポリプロピレン系熱可塑性エラストマーのレオロジー的性質	150
7.1 緒 言	150
7.2 実 験	151
7.2.1 試 料	151
7.2.2 測 定	155
7.3 結果と考察	156
7.3.1 溶融体のレオロジー的性質	156
a. 線形粘弾性	156
b. 非線形粘弾性	158
c. 低分子量化合物の影響	161
7.3.2 固体のレオロジー的性質	163
a. 結 果	163
b. 考 察	167
7.4 結 論	172
第8章 総 括	175
発表論文	179
謝 辞	182

第 1 章 序 論

1.1 緒 言

イソタクチックポリプロピレン (isotactic polypropylene) は、あらゆる分野に使用されている代表的な汎用高分子であり、今後の成長が最も期待される高分子材料として注目されている。イソタクチックポリプロピレンは、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、軽量性、高剛性、易加工性などの優れた特性を兼ね備えている一方で、脆化温度が比較的高く、耐寒性や耐衝撃性などに劣ることが知られている。そこで、古くからエチレンや 1-ブテンなどとの共重合や他の高分子物質とのブレンドによる耐寒性や耐衝撃性の改良が行われてきた<sup>1-6)</sup>。特に、ポリエチレンやゴム状エチレン-プロピレン共重合体とのブレンドに関する研究開発は、数多く行われており、工業的な成功例も知られている。しかしながら、ポリエチレンおよびゴム状エチレン-プロピレン共重合体は、共に、イソタクチックポリプロピレンと非相溶であり<sup>1-27)</sup>、ブレンドの調製条件を操作したり、相容化剤 (compatibilizer) などの第三成分を添加しても、ブレンドの相構造を大幅に変化させることは困難であった。そのため、これらの高分子物質をブレンドするだけでは、力学的性質を大きく変えることは難しかった。一方、イソタクチックポリプロピレンは、ポリ 1-ブテンとの混和性に優れることが知られている<sup>3,5)</sup>。ポリエチレンとの混和性に乏しく、ポリ 1-ブテンとの混和性に優れるということから、イソタクチックポリプロピレンとエチレン-1-ブテン共重合体との混和性は、エチレン-1-ブテン共重合体の共重合組成に応じて変化することが予想される。しかしながら、これまでの重合技術では、1-ブテンの共重

合分率が高いエチレン-1-ブテン共重合体を得ることは極めて困難であったため、イソタクチックポリプロピレンとのブレンドは行われておらず、混和性に関しては不明のままであった。

このような現状の中、高分子重合触媒の技術は近年めざましく発展し、さまざまな高分子物質の重合を可能にした。特に、1980年にKaminskyが見い出したメタロセン触媒 (metallocene catalyst)<sup>28)</sup> は、オレフィン重合に対して非常に高い活性を示すと共に、配位子や中心金属の選択により均質でランダム性の高いエチレン系共重合体、立体規則性が高度に制御された高分子、さらには極性モノマーの配位重合体などの新規高分子の重合を可能にした<sup>28-33)</sup>。このメタロセン触媒を用いることによって、多量の1-ブテンや1-ヘキセンが共重合されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を得ることが初めて可能になったのである<sup>33)</sup>。

本論文は、イソタクチックポリプロピレンと一連のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から成るブレンドの構造、およびその力学的性質に関する研究結果をまとめたものである。本研究を通じて、イソタクチックポリプロピレン系ブレンド材料の構造制御や、力学的性質の改質技術に関する多くの新知見を得ることができた。

本論文は、以下のように構成されている。まず、本章に引き続き、第2章から第4章では、イソタクチックポリプロピレンとエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から成るブレンドの構造について詳しく説明する。第2章では、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の一次構造がブレンドの相構造に及ぼす影響について述べる。第3章では、相溶状態の異なるブレンドの溶融粘弾性挙動について、そして第4章では、ブレンドの結晶化挙動および結晶化条件が固体構造に及ぼす影響について述べる。また、第5章から第7章では、イソタクチックポリプロピレン系ブレンドの力学的性質を高次構造と関係づけて詳細に説明する。第5章では、相構造の異なるブレンドを用いて、変形過程における構造変化を光学的手法および音響学的手法によって解析した結果について述べる。第6章では、粘弾性体の構成方程式を結晶性高分子固体に適用できるように拡張し、これを本研究の対象であるイソタクチックポリプロ

ピレン系ブレンドへ応用した結果について述べる。また、第7章では、架橋されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体がイソタクチックポリプロピレンのマトリックス中に分散したブレンドの溶融および固体状態での力学的性質について述べる。そして、第8章にてイソタクチックポリプロピレン系ブレンドの構造と力学的性質について総括する。

## 1.2 ポリプロピレンの構造

イソタクチックポリプロピレン (以下、ポリプロピレンと記す) は、1955年にNatta<sup>34)</sup>によって重合された初めての立体規則性高分子であり、代表的な結晶性高分子として知られている。ポリプロピレンの構造に関しては、Nattaらによる詳細な研究の結果、以下のことが明らかになっている。

結晶中における分子鎖のコンホメーションは、トランスとゴーシュとが交互に繰り返された3回らせん構造である<sup>35)</sup>。分子鎖のC-C原子間距離は0.154 nm、主鎖の結合角は114°、側鎖の結合角は110°である。結晶形態としては、単斜晶、六方晶、三斜晶、擬六方晶などが知られている<sup>36-38)</sup>。一般に、溶融状態から固化させた場合に形成される結晶形態は単斜晶であり、その平衡融点<sup>39-42)</sup>は458.2 K、結晶融解熱量<sup>39)</sup>は $1.96 \times 10^8$  J/m<sup>3</sup>、結晶の密度の計算値<sup>35)</sup>は936 kg/m<sup>3</sup>であり、非品の密度<sup>38)</sup>は室温で854 kg/m<sup>3</sup>である。格子定数<sup>35)</sup>は $a = 0.665$  nm、 $b = 2.096$  nm、 $c = 0.650$  nm、 $\beta = 99^\circ 20'$ である。六方晶は、温度勾配下での結晶化やキナクリドンやピメリン酸などの結晶核剤を用いた場合に形成される<sup>24,43-47)</sup>。六方晶の結晶密度は939 kg/m<sup>3</sup>、融点は418 - 423 Kであり、この温度以上に熱すると一旦融解してから単斜晶に再結晶化する<sup>43)</sup>。六方晶分率の高い成形体は、高い靱性を示すことが知られている<sup>24,45-47)</sup>。三斜晶は、高圧下の結晶化で形成される<sup>48)</sup>。三斜晶の融点は単斜晶よりも10 K程度低い<sup>48)</sup>。擬六方晶とは、急冷フィルムにしばしば観測



される結晶形態であり、340 K 以上の熱処理で単斜晶に固相転移する<sup>49,50)</sup>。擬六方晶が形成されると、剛性は低下し、耐衝撃性や透明性は向上する<sup>38,50)</sup>。

ポリプロピレンを融体から結晶化すると、球晶組織 (spherulitic texture) が観察される<sup>51-53)</sup>。球晶とは、中心にある結晶核から厚さ約 10 nm のラメラ (lamella) と称される平板状結晶が特定の配列をとって放射状に成長した球状の結晶高次組織である。隣接するラメラの間には、無定形領域 (amorphous region) が存在している<sup>54)</sup>。結晶の分子軸は、平板面に対して垂直の方向を向いており、板面で折り畳まれている。一般的には、ラメラはその長軸を球晶の半径方向に向けて枝分かれしながら成長するのであるが、ポリプロピレンの場合には、半径方向に成長するラメラ (親ラメラ) の側面からエピタキシャルに成長するラメラ (子ラメラ) が半径方向と垂直方向に形成されることがある。このポリプロピレン特有の高次構造は、クロスハッチ構造と呼ばれている<sup>55)</sup>。クロスハッチ構造では、親ラメラと子ラメラの分子鎖軸の方向が互いに直交しているので、その生成割合に応じて球晶の複屈折の符号が変化する。

### 1.3 ポリプロピレン系ブレンド研究の背景

近年のポリマーブレンドに関する成書<sup>1-5)</sup>では、"相容系ブレンド (compatible blend)" と "相溶系ブレンド (miscible blend)" とは区別して使用されている。このうち、相容系ブレンドとは、相容化剤の添加などによって安定な相構造を形成し、成分ポリマーよりも優れた性能を示すブレンドに対して用いられる用語であり、実用的な見地から使用されることが多い。ただし、その統一的な理解は十分に流布されていないようである。一方、相溶系ブレンドとは、混合による自由エネルギーの変化が負となるブレンドであるとして明確に定義される。

さて、前述したように、エチレン-プロピレン共重合体やエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体は、ポリプロピレンとのブレンドに関する研究が古くから行われ

てきた。いずれの共重合体もポリプロピレンとは非相溶であり、ブレンドは相分離構造を形成する。このような非相溶な系をブレンドする方法として、工業的には多段重合法と溶融ブレンド法が主に用いられてきた。このうち、多段重合法とは、はじめ反応機内でプロピレンを単独重合したのち、エチレン、プロピレン、必要に応じて1-ブテンの混合ガスを挿入して重合を続ける方法であり、モノマーの種類、比率、反応温度などに応じて、さまざまなポリプロピレン系ブレンドが得られる<sup>56,57)</sup>。多段重合法で得られた高分子物質は、慣用的に "ブロック共重合ポリプロピレン" と呼ばれているが、学術的に定義されているブロック共重合体 (異種高分子鎖の末端が化学的に結合した共重合体) とは異なり、ポリプロピレン、ポリエチレン、およびエチレン-プロピレン共重合体をはじめとする多成分から構成された混合物であることが明らかにされている<sup>58-60)</sup>。また、多段重合法ではゴム状高分子のブレンド量に限界があることから、溶融状態において機械的に混合を行う溶融ブレンド法も工業的に重要な技術となっている。溶融ブレンド法を用いてブレンドを得る場合には、ブレンドを構成する高分子物質の特性を十分に把握できることからさまざまな研究が行われている。

野村、西尾ら<sup>21-23)</sup>は、分子量および共重合組成の異なる種々のエチレン-プロピレン共重合体をポリプロピレンにブレンドし、エチレン-プロピレン共重合体の一次構造がブレンドの高次構造に及ぼす影響について調べた。その結果、プロピレンの共重合分率が高いエチレン-プロピレン共重合体は、分子鎖の一部がポリプロピレンの非晶領域に溶解することを指摘した。ただし、彼らが実験に用いたすべてのエチレン-プロピレン共重合体は、ポリプロピレンと非相溶であり、ブレンドは明瞭な相分離構造を形成する。そのため、相構造と力学的性質との関係について、十分には解明されていなかった。

Graessley ら<sup>61-63)</sup>は、さまざまなポリプロピレン系ブレンドの相溶性を中性子散乱測定により調べ、エチレン-プロピレン交互共重合体、さらに1-ブテンの共重合分率が高いエチレン-1-ブテンランダム共重合体は、分子量が1万程度であればアタ

クチックポリプロピレンと相溶することを明らかにした。ただし、彼らの研究では、非晶性のアタクチックポリプロピレンが用いられているため、固体状態の力学的性質に関しては調べられていない。

また、ブレンドの流動特性を利用して、相構造を制御しようとする研究も行われている。Fortelny ら<sup>13)</sup> は、ポリプロピレンとエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体から成るブレンドを用いて、ゴム状高分子の分散粒子径が両高分子の粘度比に依存していることを明らかにした。また、Wu<sup>64)</sup> は、ナイロンとエチレン-プロピレン共重合体からなる非相溶系ブレンドを用いて、分散相の粒子径がブレンドを構成する成分の粘度比、界面張力、および剪断速度によって決定されることを実験的に示し、それらを関係づける経験式を提案した。さらに Xanthos ら<sup>65)</sup> は、Wu の経験式がポリプロピレン系ブレンドにも適用できることを実験的に示した。しかしながら、工業的に用いられているゴム状高分子の多くはポリプロピレンよりも粘度が高いため、流動特性を利用した相構造の制御には限界があった。

Tamm<sup>8)</sup> および Holz ら<sup>26)</sup> は、ポリプロピレンとゴム状高分子とのブレンドに、第三成分として高分子量のポリエチレンを添加すると、ゴム状高分子の分散相が微細化することを見い出した。しかしながら、このブレンドは三種の高分子物質から構成されているために構造の解析が難しく、相構造と力学的性質との関係は十分に調べられていない。

その他に相容化剤の添加による相構造の制御も試みられている。例えば、ポリプロピレンとエチレン-プロピレン共重合体のグラフト共重合体を、ポリプロピレンとエチレン-プロピレン共重合体とのブレンドに添加した場合の構造解析が Lorse ら<sup>6,17,20)</sup> によって行われている。ただし、彼らの報告では、グラフト共重合体を添加してもゴム状高分子の分散粒子径を制御するには至っていない。今後、相容化剤の組成、分子量などを変えた系統的な研究が期待される。

また、ポリプロピレン系ブレンドでは、"リアクティブプロセッシング (reactive processing)" により相構造を制御する手法も知られている<sup>4,6)</sup>。リアクティブプロセ

シングとは、化学反応を利用したブレンド方法の一つであり、"化学反応が高分子物質の製造加工工程で関与する手法" として定義されている<sup>9)</sup>。ポリプロピレン系ブレンドとしては、ポリプロピレンとエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体を溶融状態で混練しながら架橋剤を添加し、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体を選択的に架橋して得られるブレンドがよく知られている<sup>66-68)</sup>。混練条件や架橋剤の添加量を操作することで、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴムの粒子径が制御されたブレンドを得ることができる。本手法は、剪断場で架橋反応が進行することから慣用的に "動的架橋 (dynamic vulcanization)" と呼ばれている。ゴム状高分子を三次元的に架橋するため、ゴム成分が極めて多いブレンドにおいても、ポリプロピレンが連続相、ゴム成分が分散相を形成する。しかしながら、動的架橋法で製造されたポリプロピレン系ブレンドの溶融および固体状態の力学的性質に関しては、これまでのところほとんど明らかにされていないのが実情である。

以上述べたように、ポリプロピレン系ブレンドに関する研究は古くから行われていたが、その相構造を制御することはこれまで極めて困難であった。また、その結果、ブレンドの力学的性質を高次構造と関連づけた系統的な研究はほとんど行われていなかった。



## 参考文献

- 1) "*Polymer Blends*", Eds. D. R. Paul and S. Newman, Academic Press, New York (1978).
- 2) 秋山三郎, 井上隆, 西俊夫, "ポリマーブレンド", シーエムシー (1981).
- 3) L. A. Utracki, "*Polymer Alloys and Blends*", Hanser, Munich (1989); 西俊夫訳, "ポリマーアロイとポリマーブレンド", 東京化学同人 (1991).
- 4) "実践ポリマーアロイ", 大柳康編, アグネ承風社 (1993).
- 5) "ポリマーアロイ－基礎と応用", 高分子学会編, 東京化学同人 (1993).
- 6) 井手文雄, "ポリマーアロイ設計", 工業調査会 (1996).
- 7) S. Onogi, T. Asada, and A. Tanaka, *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 171 (1969).
- 8) R. C. Tamm, *Rub. Chem. Technol.*, **50**, 24 (1977).
- 9) W. Ho and R. Salovey, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 839 (1981).
- 10) E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563 (1984).
- 11) Z. Bartczak, A. Galeski, E. Martuscelli, and H. Janik, *Polymer*, **26**, 1843 (1985).
- 12) J. Kolarik, G. L. Agarwal, Z. Krulis, and J. Kovar, *Polym. Composites*, **7**, 463 (1986).
- 13) I. Fortelny, *Ange. Makromol. Chem.*, **164**, 125 (1988).
- 14) J. Chau, K. Vijayan, D. Kirby, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2521, 2533 (1988).
- 15) B. Pukanszky, F. Tudos, A. Kallo, and G. Bodor, *Polymer*, **30**, 1399 (1989).
- 16) R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, and H. M. Eichenwald, *Polymer*, **30**, 78 (1989).
- 17) D. J. Lohse, S. Datta, and E. N. Kresge, *Macromolecules*, **24**, 561 (1991).
- 18) V. Choudhary, H. S. Varma, and I. K. Varma, *Polymer*, **32**, 2534 (1991).
- 19) L. D'Orazio, C. Manacarella, E. Martuscelli, and G. Sticotti, *Polymer*, **34**, 3671 (1993).
- 20) S. Datta and D. J. Lohse, *Macromolecules*, **26**, 2064 (1993).
- 21) 野村孝夫, 西尾武純, 佐藤寛樹, 佐野博成, 高分子論文集, **50**, 19 (1993).
- 22) 野村孝夫, 西尾武純, 中川将, 住友孝司, 鈴木俊一, 高分子論文集, **51**, 577 (1994).
- 23) 野村孝夫, 西尾武純, 前田修一, 亀井衛一, 日本レオロジー学会誌, **22**, 155, 165 (1994).
- 24) "*Polypropylene: Structure, Blends and Composites*", Ed. J. Karger-Kocsis, Chapman & Hall, London (1995).
- 25) G. M. Kim, G. H. Michler, M. Gahleitner, and J. Fiebig, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1391 (1996).
- 26) N. Holz, G. S. Goizueta, and N. J. Capiati, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2765 (1996).
- 27) M. Ishikawa, M. Sugimoto, and T. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1495 (1996).
- 28) H. Shinn and W. Kamminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
- 29) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984).
- 30) T. Uozumi and K. Soga, *J. Makromol. Chem.*, **193**, 823 (1992).
- 31) A. Akimoto and A. Yano, *Proc. Met-Con'94*, Houston, Tex. (1994).
- 32) H. Miyata, M. Yamaguchi, and A. Akimoto, *Proc. Met-Con'96*, Houston, Tex. (1996).
- 33) 宮田寛, 山口政之, 秋元明, 日本ゴム協会誌, **70**, 83 (1997).
- 34) G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **16**, 143 (1955).
- 35) G. Natta, *Nuovo Cimento Supple.*, **15**, 40 (1960).

- 36) G. Natta, P. Corradini, and M. Cesari, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **21**, 365 (1956).
- 37) A. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, and D. R. Beckett, *Makromol. Chem.*, **75**, 134 (1964).
- 38) "ポリプロピレン樹脂", 高木謙行, 佐々木平三編, 日刊工業新聞社 (1969).
- 39) B. Wunderlich, "*Macromolecular Physics*", McGraw-Hill, New York (1964).
- 40) W. R. Krigbaum and I. Uematsu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **3**, 767 (1965).
- 41) R. J. Samuels, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1417 (1975).
- 42) K. Mezghani, R. A. Campbell, and P. J. Phillips, *Macromolecules*, **27**, 997 (1994).
- 43) E. J. Addink and J. Beinstema, *Polymer*, **2**, 185 (1961).
- 44) H. J. Leugering, *Makromol. Chem.*, **109**, 204 (1967).
- 45) J. Vraga, F. S. Tothe, and I. Mudra, *Macromol. Symposium*, **78**, 229 (1994).
- 46) M. Aboulfaraj, C. G'Sell, B. Ulrich, and A. Dahoun, *Polymer*, **36**, 731 (1995).
- 47) S. C. Tjong, J. S. Shen, and R. K. Y. Li, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 100 (1996).
- 48) J. L. Kardos, A. W. Christensen, and E. Baer, *J. Polym. Sci., A-2.*, **4**, 777 (1966).
- 49) D. M. Gezovich and P. H. Geil, *Polym. Eng. Sci.*, **8**, 212 (1968).
- 50) V. Vittoria, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 451 (1986).
- 51) F. J. Padden Jr. and H. D. Keith, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1479 (1959).
- 52) B. Falkai, *Makromol. Chem.*, **41**, 86 (1960).
- 53) H. D. Keith and F. J. Padden Jr., *J. Appl. Phys.*, **34**, 2409 (1963).
- 54) M. Takayanagi, *J. Polym. Sci., Polym. Symposia*, **5**, 113 (1964).
- 55) B. Lotz and J. C. Wittman, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1079 (1987).
- 56) G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **34**, 531 (1959).
- 57) G. Bier, *Makromol. Chem.*, **46**, 347 (1961).
- 58) 黒田敏彦, 高分子, **28**, 714 (1979).
- 59) M. Kakugo, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **24**, 171 (1986).
- 60) H. Sano, *Polymer*, **27**, 1497 (1986).
- 61) W. W. Graessley, R. Krishnamoorti, N. P. Balsara, L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. N. Schulz, and J. A. Sissano, *Macromolecules*, **26**, 1137 (1993).
- 62) W. W. Graessley, R. Krishnamoorti, N. P. Balsara, R. J. Butera, L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. N. Schulz, and J. A. Sissano, *Macromolecules*, **27**, 3896 (1994).
- 63) W. W. Graessley, R. Krishnamoorti, G. C. Reichart, N. P. Balsara, L. J. Fetters, and D. J. Lohse, *Macromolecules*, **28**, 1260 (1995).
- 64) S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).
- 65) M. Xanthos, M. W. Young, and J. A. Biesenberger, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 355 (1990).
- 66) A. M. Gesseler, U.S. Pat., 3037954, (1962).
- 67) A. Y. Coran and R. P. Patel, *Rub. Chem. Technol.*, **53**, 141 (1980).
- 68) A. Y. Coran, in "*Thermoplastic Elastomers*", Eds. N. R. Legge, G. Holden, and H. E. Schroeder, Hanser, New York, Chap. 7, (1987).

## 第 2 章 ポリプロピレン系ブレンドの高次構造

### 2.1 緒 言

ポリプロピレンとのブレンドに用いられる高分子物質は、ゴム状高分子に限らず、ポリエチレンやポリ 1-ブテンなどの結晶性高分子を含めて多岐にわたっている。

Piloz ら<sup>1)</sup>は、1976 年に、ポリプロピレンとポリ 1-ブテンとのブレンドフィルムの動的粘弾性を測定し、両高分子鎖が非晶領域で溶解していることを指摘した。また、Boiteux ら<sup>2)</sup>は、誘電緩和実験を行い、Piloz らと同じ結果を得ている。さらに、ポリプロピレンの結晶成長速度は、ポリ 1-ブテンをブレンドすることによって低下することが明らかにされている<sup>3,7)</sup>。これらの実験結果より、ポリプロピレンとポリ 1-ブテンは、熔融状態において分子レベルで混和する、すなわち相溶する、と考えられている。なお、ポリプロピレンとポリ 1-ブテンの結晶相は各々独立に存在し、共晶は生成しないことも明らかにされている<sup>4,7)</sup>。

また、ポリエチレンもポリプロピレンとのブレンドが研究されている代表的な結晶性高分子である。ポリエチレンは、その密度に応じて高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとに大別される。さらに、低密度ポリエチレンは、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの共重合によって得られる直鎖状低密度ポリエチレンと高圧法ラジカル重合で得られる分岐型低密度ポリエチレンとに分類される。直鎖状低密度ポリエチレンとは主鎖中に短鎖分岐が存在する線状高分子であり、分岐型低密度ポリエチレンとは比較的少数の短鎖分岐に加えて長鎖分岐も存在するランダム分岐高分子である。高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、および分岐型低密度ポ

リエチレンは、いずれもポリプロピレンと非相溶であり、ブレンドは相分離構造を形成する<sup>8-13)</sup>。しかしながら、ブレンドの相溶性を決定づける異種セグメント間の相互作用パラメーター<sup>14)</sup>の値は、ポリエチレンの一次構造によって異なることが明らかにされている<sup>15)</sup>。それによると、直鎖状低密度ポリエチレンとポリプロピレンとの相互作用パラメーターは、分岐型低密度ポリエチレンとポリプロピレンとの相互作用パラメーターよりも小さい値を示す<sup>15)</sup>。さらに、Dumoulin ら<sup>9)</sup>は、種々のポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドを行い、得られたブレンドフィルムの力学的性質を測定した。その結果、高密度ポリエチレンや分岐型低密度ポリエチレンを用いた場合には、力学的性質を向上するために相容化剤の添加が必要となるが、直鎖状低密度ポリエチレンを用いた場合には、相容化剤の添加が不必要であることが明らかになった。

これらの実験結果より、ポリエチレン中の短鎖分岐の存在は、ポリプロピレンとの相溶性に重要な影響を及ぼすことが予想される。しかしながら、チーグラ-ナッタ触媒を用いて得られる従来までの直鎖状低密度ポリエチレンは、短鎖分岐の少ない高分子量成分と短鎖分岐の多い低分子量成分との混合物であるため、短鎖分岐の存在がポリプロピレンとの相溶性に及ぼす影響に関して未だ十分には把握されていない。

本章では、メタロセン触媒によって重合された種々のゴム状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とポリプロピレンとの二元ブレンドの相構造について述べる。メタロセン触媒を用いることにより、比較的分子量分布が狭く、かつ、短鎖分岐度が分子量に依存しないエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体得られる<sup>16,17)</sup>ので、短鎖分岐の存在がポリプロピレンとの相溶性に及ぼす影響について詳しく調べることができる。



## 2.2 実 験

### 2.2.1 試 料

本章の研究には、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体としてエチレン-プロピレン共重合体 (EPR)、エチレン-1-ブテン共重合体 (EBR)、エチレン-1-ヘキセン共重合体 (EHR) を用いた。Table 2-1 には、これらの試料の共重合組成、数平均分子量  $M_n$ 、重量平均分子量  $M_w$ 、ガラス転移温度  $T_g$ 、結晶融解熱量  $\Delta h_F$  を示す。なお、試料の名称の末尾二桁の数字は  $\alpha$ -オレフィンの共重合分率 (モル%) を表す。実験に用いたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体はすべてランダム共重合体であり、一つの試料 (EPR37、JSR 社製、JSR EP<sup>®</sup> EP-921) を除き、メタロセン触媒により重合されたものである<sup>16)</sup>。なお、Table 2-1 に示された分子量は、赤外分光光度計および固有粘度測定装置の付随したゲル浸透クロマトグラフィ装置を用いて、ユニバーサルキャリブレーション法<sup>18)</sup> により算出された値である。また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の  $\alpha$ -オレフィン分率は <sup>13</sup>C-NMR スペクトル (核磁気共鳴スペクトル) により見積られた値である<sup>19,20)</sup>。また、本研究で用いたポリプロピレン (以下 PP と略す) は、市販品 (東ソーポリプロ<sup>®</sup> J6080A) である。PP の数平均分子量は  $4.2 \times 10^4$ 、重量平均分子量は  $2.5 \times 10^5$  であり、4.7 モル% のエチレンが共重合されている。

PP とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とを内容積 60 cc、設定温度 473 K の小型混練機 (東洋精機製作所製、ラボプラストミル) に投入し、回転数 60 rpm で 10 分間機械的に混合することによりブレンド試料を調製した。ブレンド比率は重量分率で 50/50、75/25 (PP /エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体) である。ブレンド試料を 473 K、10 MPa で圧縮成形した後、303 K で冷却して試験片を得た。なお、本論文では、ブレンド試料を PP/EPR37 (50/50) のように記す。これは PP と EPR37 を 50/50 の重量分率でブレンドした試料を表す。

Table 2-1  $\alpha$ -olefin content, number-average  $M_n$  and weight-average molecular weights  $M_w$ , glass transition temperature  $T_g$ , and heat of fusion  $\Delta h_F$  for ethylene- $\alpha$ -olefin copolymers.

	$\alpha$ -olefin content (mol%)	$M_n$ $\times 10^{-4}$	$M_w$ $\times 10^{-4}$	$T_g$ (K)	$\Delta h_F$ (J/g)
EPR37	37.3	6.3	11.4	211	0
EPR67	66.7	9.0	14.0	234	0
EBR36	36.2	12.4	20.1	205	0
EBR45	45.4	12.4	21.1	210	0
EBR56	55.6	26.0	44.9	220	0
EBR62	62.0	11.9	23.9	222	0
EHR32	31.8	13.3	23.3	205	0
EHR40	39.8	15.1	24.8	208	0
EHR57	57.1	14.2	19.6	215	0

### 2.2.2 測 定

引張貯蔵弾性率 (tensile storage modulus)  $E'$ 、引張損失弾性率 (tensile loss modulus)  $E''$ 、損失正接 (loss tangent)  $\tan \delta$  の測定には、動的粘弾性測定装置 (レオロジ社製、DVE V-4) を用いた。測定温度は 130 – 440 K、昇温速度は 2 K/min、周波数は 10 Hz である。

相構造の観察は、透過電子顕微鏡 (日本電子社製、JEOL-JEM 2000FX) を用いて行った。四酸化ルテニウムによって染色された試料をウルトラミクロトームで切削し、得られた超薄切片を観察に用いた。四酸化ルテニウムを用いることによって、試料の非晶成分を選択的に染色させることができる。

結晶融点  $T_m$ 、融解熱量  $\Delta h_F$  およびガラス転移温度  $T_g$  の測定には、示差走査熱量計 (DSC) (パーキエルマー社製、DSC-7) を用いた。アルミニウム製の測定用セルに約 10 mg の試料を挿填し、これを測定に用いた。測定温度は 130 – 475 K、昇温速度は 10 K/min である。

広角X線回折 (WAXD) および小角X線散乱 (SAXS) の測定は、X 線回折装置 (マッ



クサイエンス社製、MXP<sup>18)</sup>)を用いて行った。測定温度は 298 K、測定範囲は  $8^\circ < 2\theta < 32^\circ$  (WAXD)、 $0.06^\circ < 2\theta < 1.5^\circ$  (SAXS)である。

密度の測定は、水とイソプロピルアルコールによって作製された密度勾配管を用いて 296 K で行った。

## 2.3 結 果

### 2.3.1 電子顕微鏡観察

Fig.2-1 に PP/EHR (ブレンド比率 50/50) の透過電子顕微鏡写真を示す。写真中の黒い部分は EHR に富んだ領域を、白い部分は PP に富んだ領域を表している。写真より明らかなように、PP/EHR32、PP/EHR40 は相分離構造を形成しているのに対し、PP/EHR57 は電子顕微鏡で観察する限り明瞭な相分離構造を形成していないことがわかる。本研究では、相分離構造を定量的に比較するためにコード長 (cord length) を求めた。コード長とは、相分離構造の大きさを特定する尺度として Kratky によって導入されたパラメーターであり、A、B 二種の物質がランダムに混合した系に一本の直線を貫通させた場合、直線上に現れる A または B の部分の平均長さとして定義される<sup>21)</sup>。図より明らかなように、PP/EHR40 のコード長は、PP/EHR32 のコード長よりも短いことがわかる。また、PP/EHR40 の相界面は不明瞭であるが、界面近傍の拡大写真 (Fig.2-1(d)) より、PP のラメラが EHR 相へ深く侵入していることがわかる。このように界面が滑らかでなく乱れていることから、PP/EHR40 では、熔融状態において PP の分子鎖と EHR の分子鎖とがある程度、混和していることが示唆される。

また、PP/EPR では、実験に用いたすべてのブレンドにおいて PP/EHR32 と同じ程度のコード長で特徴づけられる相分離構造が観測された。すなわち、本実験の範囲では、PP/EPR の相構造は EPR の共重合組成に依存しないことが明らかになった。

一方、PP/EBR の相構造は、PP/EHR と同様に EBR の共重合組成に依存するという結果が得られた。すなわち、PP/EBR36 や PP/EBR45 では相分離構造が観測されるが、PP/EBR56 や PP/EBR62 では PP/EHR57 と同様に相分離構造が観測されない。また、PP/EBR45 のコード長は、PP/EBR36 のコード長よりも短い。なお、本実験に用いたブレンドのコード長は、Table 2-2 にまとめて示してある。

以上の結果より、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル%より少ない EBR および EHR と PP とのブレンドでは、相分離構造が形成されることが明らかになった。また、そのコード長は、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率の増加と共に短くなる。一方、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル%を超える EBR および EHR と PP とのブレンドでは、電子顕微鏡で観察する限り相分離構造を認めることができない。また、EPR と PP とのブレンドでは、EPR の共重合組成に依存せず相分離構造が形成された。

ブレンド比率が 75/25 (PP / エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体) のブレンドに関しても電子顕微鏡による観察を行った。その結果、50/50 のブレンド比率で相分離構造を形成したブレンド系のみ、PP が連続相、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が分散相となった相分離構造を形成することが明らかになった。Table 2-3 には、各試料の分散相の平均粒子径  $r_d$  も示してある。表より、平均粒子径は、Table 2-2 に示したコード長と対応していることがわかる。

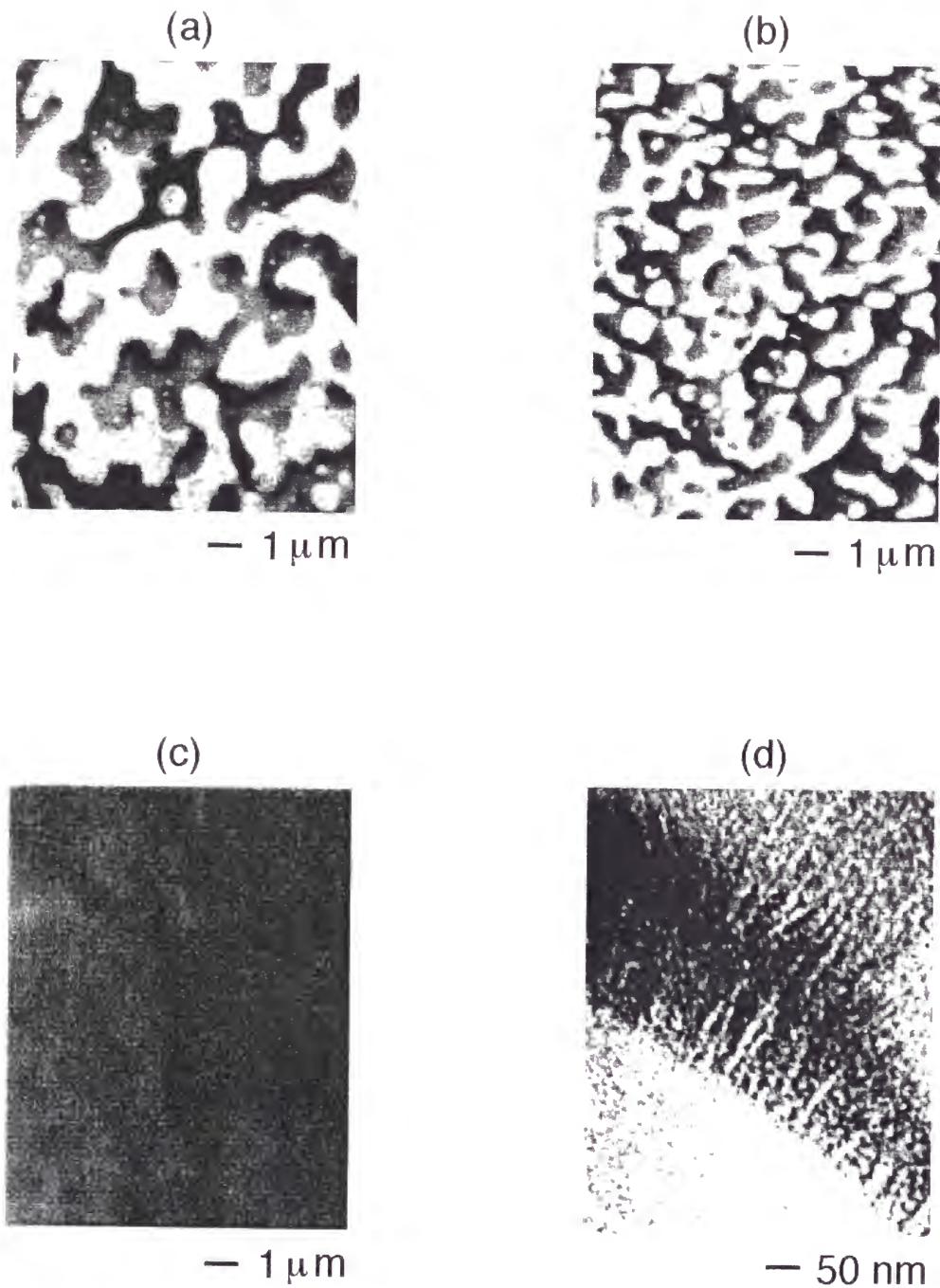


Fig.2-1 Transmission electron micrographs for PP/EHR (50/50) blends; (a) PP/EHR32, (b) PP/EHR40, (c) PP/EHR57, and (d) PP/EHR40.

Table 2-2 Melting point  $T_m$ , heat of fusion  $\Delta h_F$ , crystalline form, long period  $L_p$ , and cord length for PP and PP/ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer (50/50) blends.

	$T_m$ (K)	$\Delta h_F$ (J/g)	crystalline form	$L_p$ (nm)	cord length ( $\mu m$ )
PP	421	85.9	monoclinic	15	-
PP/EPR37	422	44.1	monoclinic	15	1.3
PP/EPR67	423	43.1	monoclinic	15	1.2
PP/EBR36	421	46.7	monoclinic	17	1.5
PP/EBR45	421	44.7	monoclinic	19	0.3
PP/EBR56	420	48.5	monoclinic	25	-
PP/EBR62	420	49.3	monoclinic	25	-
PP/EHR32	421	40.1	monoclinic	16	1.6
PP/EHR40	420	43.8	monoclinic	19	0.5
PP/EHR57	419	42.8	monoclinic	19	-

Table 2-3 Melting point  $T_m$ , heat of fusion  $\Delta h_F$ , crystalline form, long period  $L_p$ , and average radius of dispersed domains  $r_d$  for PP and PP/ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer (75/25) blends.

	$T_m$ (K)	$\Delta h_F$ (J/g)	crystalline form	$L_p$ (nm)	$r_d$ ( $\mu m$ )
PP	421	85.9	monoclinic	15	-
PP/EPR37	421	63.6	monoclinic	15	0.65
PP/EPR67	423	67.1	monoclinic	16	0.38
PP/EBR36	422	66.0	monoclinic	16	0.45
PP/EBR45	421	67.2	monoclinic	16	0.06
PP/EBR56	421	66.2	monoclinic	21	-
PP/EBR62	421	65.8	monoclinic	20	-
PP/EHR32	423	64.0	monoclinic	16	0.50
PP/EHR40	422	68.0	monoclinic	17	0.09
PP/EHR57	421	67.3	monoclinic	19	-



### 2.3.2 動的粘弾性挙動

Fig.2-2 に PP の動的粘弾性の温度依存性を示す。320 – 400 K に  $\alpha$ 緩和、275 K 付近に  $\beta$ 緩和がそれぞれ観測されている。 $\alpha$ 緩和は結晶領域が関与した緩和として、また、 $\beta$ 緩和は非晶領域における分子鎖のブラウン運動の凍結と解放に起因するガラス転移に基づく緩和として、それぞれ知られている<sup>22-24)</sup>。420 K を越えると  $E'$ 、 $E''$  は共に急激に低下しているが、これは結晶の融解によるものである。

Fig.2-3 に EHR32 の動的粘弾性の温度依存性を示す。150 K 付近にエチレン連鎖に特有の局所モードの緩和<sup>22,25,26)</sup>が、240 K 付近にガラス転移に基づく緩和がそれぞれ観測されている。また、 $T_g$  を越えると  $E'$  は  $10^6 - 10^7$  Pa 程度のゴム状領域に特徴的な値を示す。このように、EHR32 の動的粘弾性挙動は、非晶性高分子に典型的なものであることがわかる。なお、本研究で用いた他のすべてのエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体に関しても EHR32 と同様の力学スペクトルを示した。

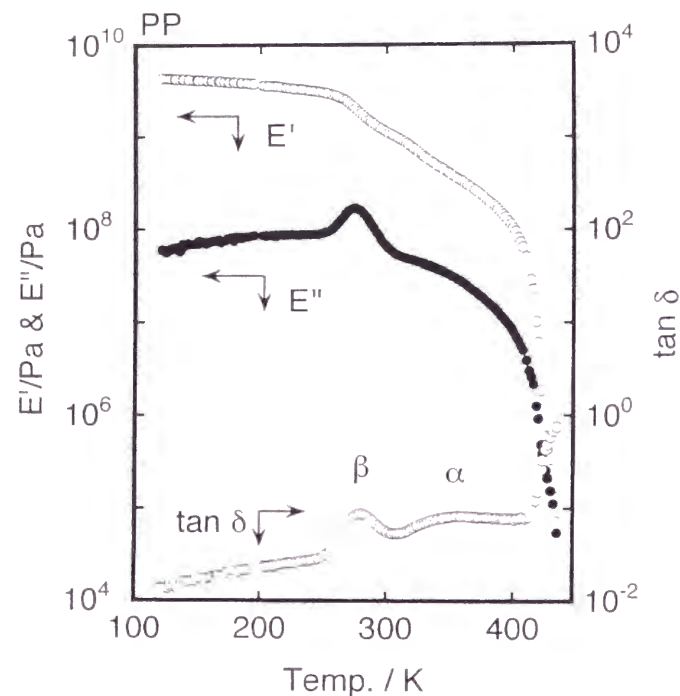


Fig.2-2 Temperature dependence of tensile storage modulus  $E'$ , loss modulus  $E''$ , and loss tangent  $\tan \delta$  for PP. The frequency used was 10 Hz.

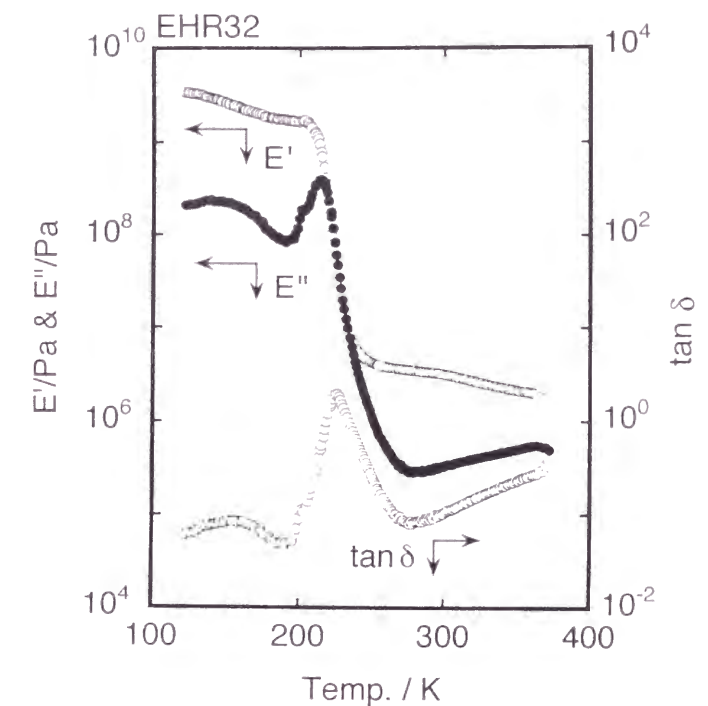


Fig.2-3 Temperature dependence of tensile storage modulus  $E'$ , loss modulus  $E''$ , and loss tangent  $\tan \delta$  for EHR32. The frequency used was 10 Hz.

Fig.2-4 に PP/EHR32 (50/50) の動的粘弾性の温度依存性を示す。200 – 300 K の温度域において、 $E''$  に二つの緩和極大が現れており、相分離構造を形成しているブレンドに特徴的な粘弾性挙動<sup>22)</sup>を示している。二つの極大のうち低温側の極大は EHR32 の  $T_g$ 、高温側の極大は PP の  $T_g$  に対応している。

Fig.2-5 に PP/EHR57 (50/50) の動的粘弾性の温度依存性を示す。200 – 300 K の温度域に観測される  $E''$  の極大は一つである。また、極大を示す温度は EHR57 単独で観測される極大の温度より高く、PP 単独で観測される極大の温度より低い。本実験結果は、PP の非晶鎖とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子鎖が互いに溶解していることを示唆する。PP/EHR32 (50/50)、PP/EHR57 (50/50) のいずれのブレンドにおいても、420 K を越えると PP 相の結晶融解に起因する  $E'$ 、 $E''$  の急激な低下が観測される。また、室温付近では PP/EHR32 (50/50) の方が PP/EHR57 (50/50) よりも高い  $E'$  を示す。これは、弾性率の高い PP 成分が連続相を形成しているためであると考えられる。

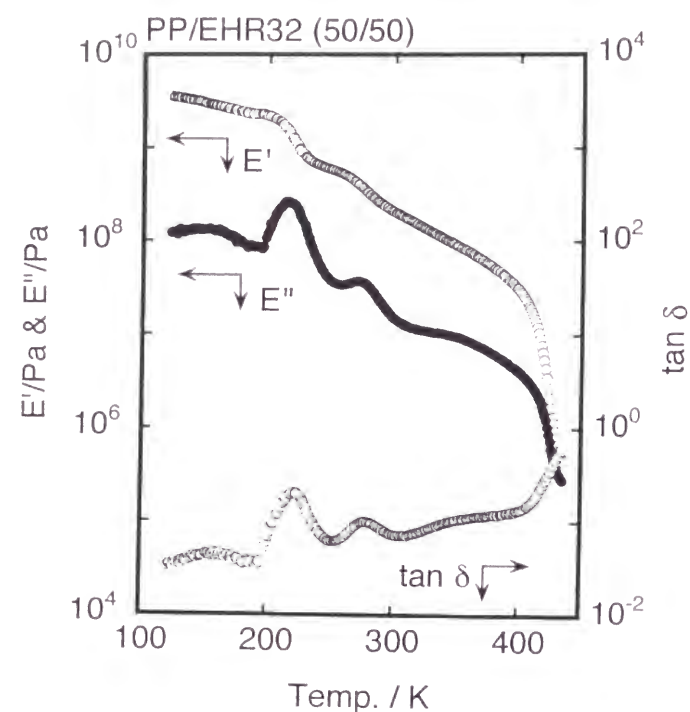


Fig.2-4 Temperature dependence of tensile storage modulus  $E'$ , loss modulus  $E''$ , and loss tangent  $\tan \delta$  for PP/EHR32 (50/50). The frequency used was 10 Hz.

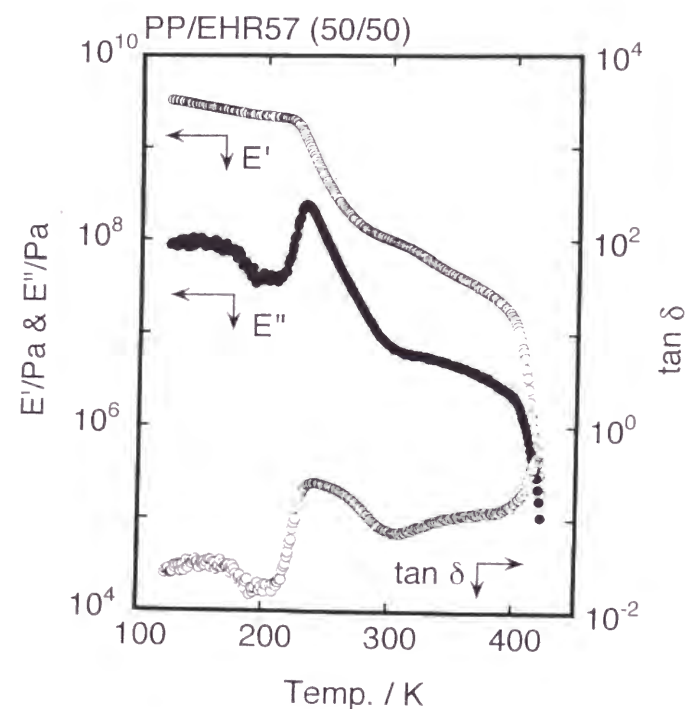


Fig.2-5 Temperature dependence of tensile storage modulus  $E'$ , loss modulus  $E''$ , and loss tangent  $\tan \delta$  for PP/EHR57 (50/50). The frequency used was 10 Hz.

このように PP とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とのブレンドでは、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の共重合組成に応じてガラス転移に起因する力学緩和が大きく変化する。

Fig.2-6 から Fig.2-14 には、本章の実験に用いられたすべてのブレンドの  $E''$  の温度依存性を示す。図にはブレンド比率の異なる二種のブレンド試料の測定結果に加えて、PP およびエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体単独の測定結果も示してある。Fig.2-6 および Fig.2-7 より、PP/EPR では、200 – 300 K の温度域に二つの極大が現れていることがわかる。また、この二つの極大が観測される温度は、それぞれ PP および EPR 単独で観測される極大の温度とほぼ一致する。すなわち、PP と EPR とのブレンドでは、PP の非晶鎖と EPR の分子鎖が独立に緩和する。同様の結果は、PP/EBR36 (Fig.2-8)、PP/EHR32 (Fig.2-12) でも得られている。PP/EBR45 (Fig.2-9)、PP/EHR40 (Fig.2-13) においても二つの極大が観測されているものの、低温側の極大はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体単独で観測される極大よりも高温側に、高温側の極大は PP 単独で観測される極大よりも低温側に、それぞれシフトしている。これらの結果は、PP の非晶鎖とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子鎖が部分的に相溶していることを示唆している。一方、PP/EBR56 (Fig.2-10)、PP/EBR62 (Fig.2-11)、PP/EHR57 (Fig.2-14) では、図に示した温度域において、一つの極大しか観測されていないことがわかる。また、極大の温度は、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のブレンド比率が高いほど低くなる。本結果より、EBR56、EBR62、EHR57 の分子鎖は、PP の非晶鎖と分子状に混合していることが示唆された。

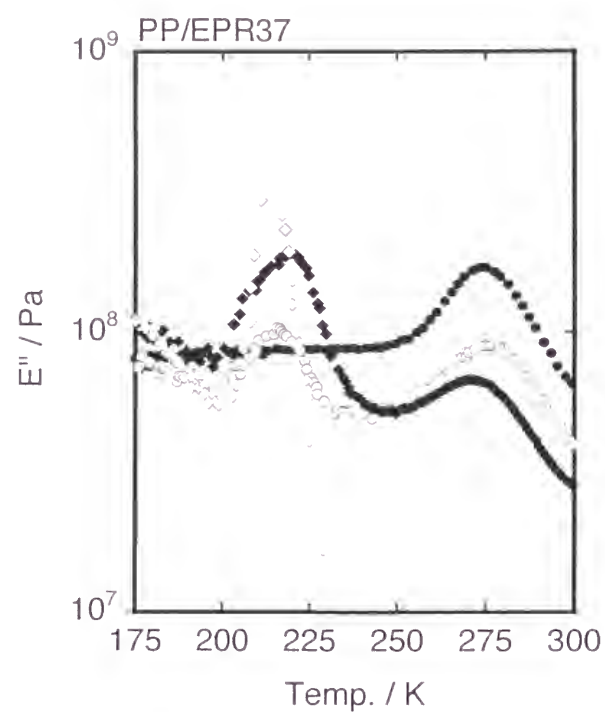


Fig.2-6 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  for PP (●), PP/EPR37(75/25) (○), PP/EPR37(50/50) (◆), and EPR37 (◇). The frequency used was 10 Hz.

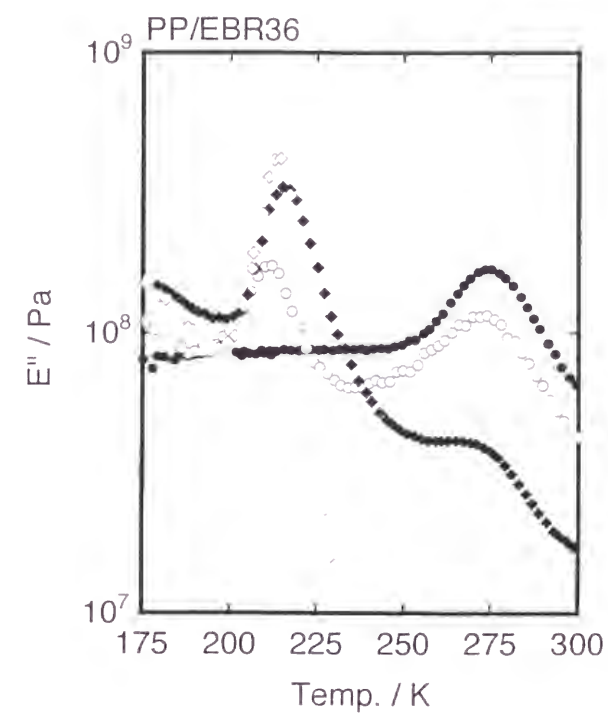


Fig.2-8 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  for PP (●), PP/EBR36(75/25) (○), PP/EBR36(50/50) (◆), and EBR36 (◇). The frequency used was 10 Hz.

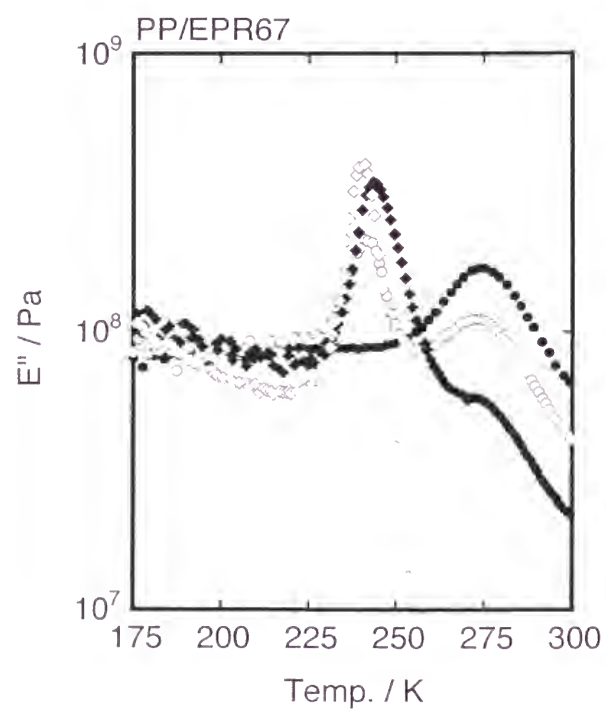


Fig.2-7 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  for PP (●), PP/EPR67(75/25) (○), PP/EPR67(50/50) (◆), and EPR67 (◇). The frequency used was 10 Hz.

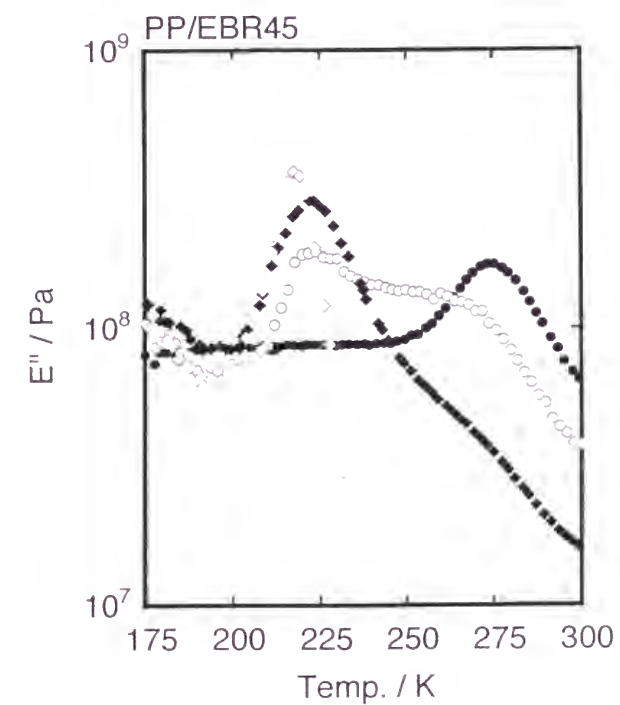


Fig.2-9 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  for PP (●), PP/EBR45(75/25) (○), PP/EBR45(50/50) (◆), and EBR45 (◇). The frequency used was 10 Hz.



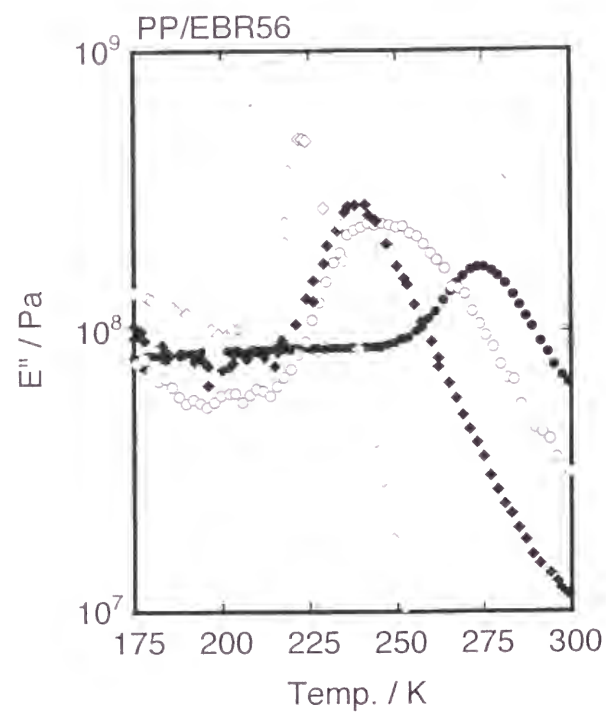


Fig.2-10 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  for PP (●), PP/EBR56(75/25) (○), PP/EBR56(50/50) (◆), and EBR56 (◇). The frequency used was 10 Hz.

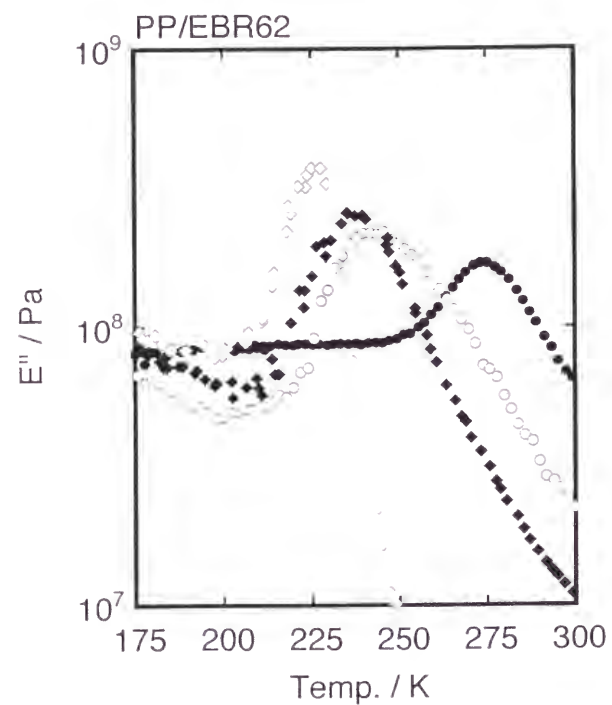


Fig.2-11 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  for PP (●), PP/EBR62(75/25) (○), PP/EBR62(50/50) (◆), and EBR62 (◇). The frequency used was 10 Hz.

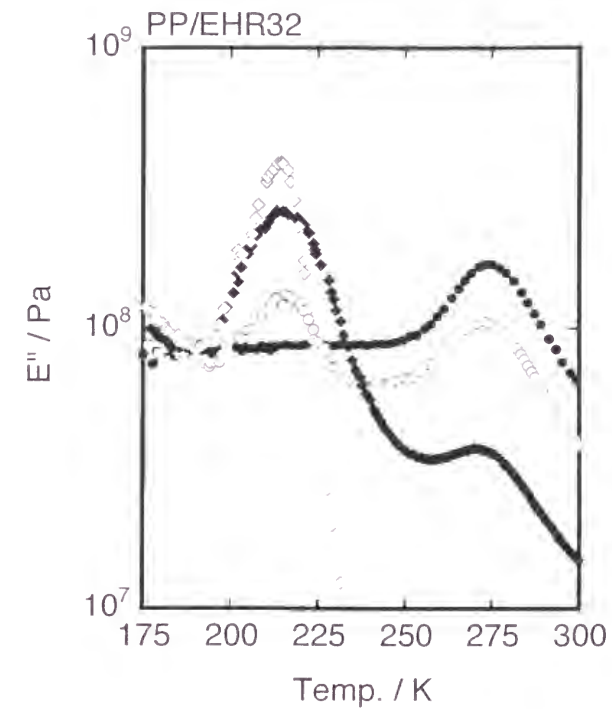


Fig.2-12 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  for PP (●), PP/EHR32(75/25) (○), PP/EHR32(50/50) (◆), and EHR32 (◇). The frequency used was 10 Hz.

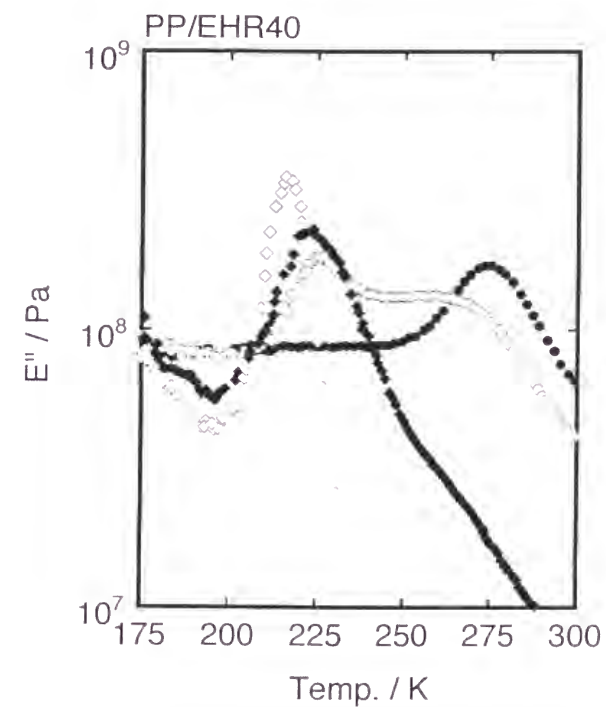


Fig.2-13 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  for PP (●), PP/EHR40(75/25) (○), PP/EHR40(50/50) (◆), and EHR40 (◇). The frequency used was 10 Hz.

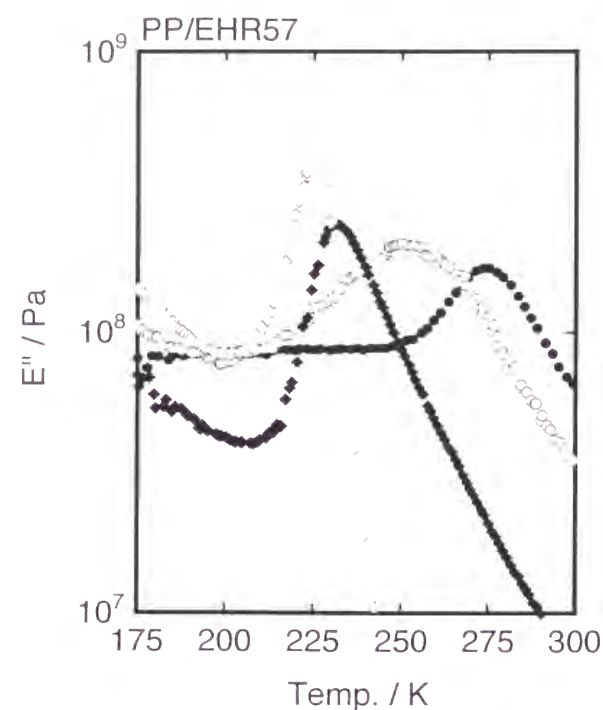


Fig.2-14 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  for PP (●), PP/EHR57(75/25) (○), PP/EHR57(50/50) (◆), and EHR57 (◇). The frequency used was 10 Hz.

以上述べたように、ブレンドの動的粘弾性挙動は、電子顕微鏡写真で観測された相構造と対応していることが明らかになった。すなわち、電子顕微鏡でコード長の長い相分離構造が観測されたブレンドでは、PP とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のそれぞれのガラス転移に対応した二つの緩和極大が現れたのに対して、コード長の短い相分離構造が観測されたブレンドでは、二つの緩和極大が互いに近づいたブロードな極大が現れた。また、相分離構造が観測されなかったブレンドでは、PP とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のそれぞれのガラス転移温度の中間の温度位置に一つの緩和極大が現れ、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子鎖と PP の非晶鎖とが相溶していることが示唆された。

### 2.3.3 X線回折

Fig.2-15 に PP および PP/EHR57 の広角 X 線回折パターンを示す。すべての試験片において  $13^\circ < 2\theta < 23^\circ$  の範囲に 5 つの鋭い極大が観測されているが、これ

らは PP の単斜晶に特有な回折パターンであり、低角側の極大から、(110)、(040)、(130)、(111)、 $(13\bar{1})+(041)$  面による回折にそれぞれ対応している。X 線回折パターンは、これら結晶領域からの散乱である鋭い極大と、非晶領域からの散乱であるブロードな極大から構成されている。PP 単独では結晶領域からの散乱が強いが、非晶性高分子である EHR の比率が高くなるにつれて非晶領域からの散乱が強くなっている。また、回折パターンが極大を示す  $2\theta$  の位置はすべての試料で同じであり、ブレンド中におけるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子鎖は、PP の結晶格子中に侵入していないことが示唆された。なお、DSC 測定により見積られた結晶融点 (Table 2-2、Table 2-3) も PP 単独とほぼ同じであり、本考察を支持する結果が得られている。なお、PP にゴム状高分子をブレンドすると六方晶が生成しやすくなるとの報告<sup>27,28)</sup>もあるが、本実験に用いた試料に関しては、相分離構造を形成しているブレンドも含めて六方晶に特有の回折パターンは観測されなかった。

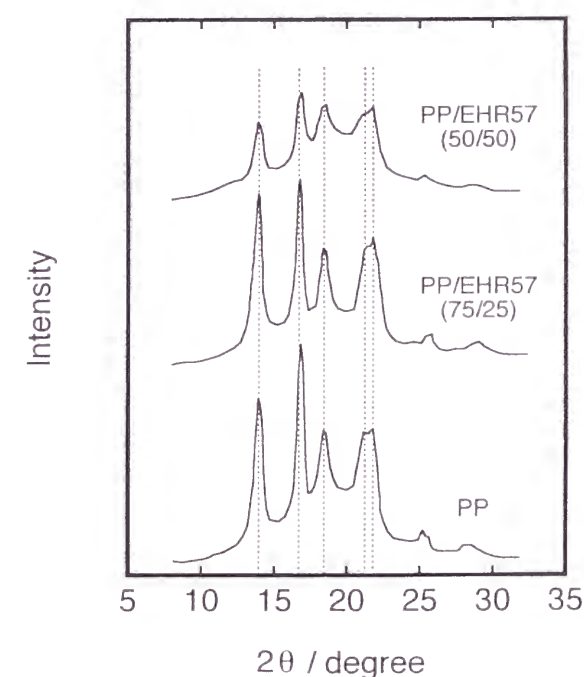


Fig.2-15 WAXD patterns for PP, PP/EHR57 (75/25), and PP/EHR57 (50/50).

小角 X 線散乱の測定によって求められた長周期 (long period,  $L_p$ ) を Table 2-2、Table 2-3 に示す。長周期とは隣接する結晶ラメラの重心間距離であり、完全結晶と非晶とから構成される二層構造を仮定すると、両層の厚みの和として与えられる。表より、非晶領域において PP とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が相互溶解しているブレンドの長周期は PP の長周期よりも大きいことがわかる。ラメラ厚みを反映する結晶融点は、いずれの試料においても PP 単独の値とほとんど変わっていないことから、長周期の増大は非晶領域の厚化に起因した現象であると考えられる。

## 2.4 考 察

結晶性高分子の非晶領域には、(1) 分子末端が同じ結晶面につながっている分子鎖 (loop chain)、(2) 一方の分子末端のみ結晶面につながっている分子鎖 (cilia chain)、(3) 分子末端が異なる結晶面につながっている分子鎖 (tie chain)、(4) 非晶相に浮かんでいる分子鎖 (floating chain) が存在すると考えられている。さて、前節の実験結果によると、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル%より高い EBR や EHR と PP とのブレンドでは、EBR や EHR の分子鎖は PP の非晶領域に溶け込んでいるものの、PP の結晶格子中には存在していない。これらの実験結果より、EBR や EHR の分子鎖は PP のラメラ間に floating chain として存在していることが示唆される。

相溶系ブレンドのガラス転移温度とブレンド組成との関係については数多くの報告が行われているが、ブレンドを構成する成分の比熱の差が大きい場合には、Fox<sup>29)</sup> によって提案された以下の式によってブレンドのガラス転移温度を記述できることが知られている。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (2-1)$$

ここで、 $T_{gi}$ 、 $w_i$  はそれぞれ  $i$  成分のガラス転移温度および重量分率である。

(2-1) 式を用いて  $T_g$  を計算するためには、非晶領域における PP およびエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の重量分率に関する知見が必要である。そこで PP の非晶分子鎖とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子鎖は、分子状に混合しても体積変化を生じないものと仮定し、実測したブレンドの密度より PP 成分の体積結晶化度  $\chi_v$  を以下の式から算出した。

$$\rho_{\text{blend}} = \frac{1}{\frac{w_{\text{RUB}}}{\rho_{\text{RUB}}} + \frac{w_{\text{PP}}}{\rho_{\text{PP}}}} \quad (2-2)$$

$$\rho_{\text{PP}} = \rho_{\text{cry}} \chi_v + \rho_{\text{amor}} (1 - \chi_v) \quad (2-3)$$

ここで、 $W_i$ 、 $\rho_i$  は  $i$  成分の重量分率および密度を、添え字の RUB はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体をそれぞれ表す。また、 $\rho_{\text{cry}}$ 、 $\rho_{\text{amor}}$  は、PP 結晶の密度<sup>30)</sup> (936 kg/m<sup>3</sup>) および PP 非晶の密度<sup>31)</sup> (854 kg/m<sup>3</sup>) である。また、 $\chi_v$  が求められると、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の重量分率  $w_{\text{RUB}}$  および非晶領域における PP の重量分率  $w_{\text{PP}}$  がそれぞれ以下の式によって計算できる。

$$w_{\text{RUB}} = \frac{W_{\text{RUB}}}{W_{\text{RUB}} + \frac{W_{\text{PP}} \rho_{\text{cry}}}{\rho_{\text{PP}}} (1 - \chi_v)} \quad (2-4)$$

$$w_{\text{PP}} = 1 - w_{\text{RUB}} \quad (2-5)$$

Table 2-4 には、 $E''$  が極大を示す温度から求めた実測の  $T_g$  ( $T_g(\text{exp.})$ ) と、PP およ



びエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の  $T_g$  を用いて (2-1) 式により計算された  $T_g$  ( $T_g$  (pred.)) を示す。なお、表には、ガラス転移に起因する緩和が一つしか観測されなかったブレンドの結果のみが示されている。表より、実測値と計算値とは良好に一致していることがわかる。以上の結果は、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル% 以上の EBR および EHR の分子鎖が、PP の非晶分子鎖と協同的に緩和することを示唆している。Fig.2-16 には、これらのブレンドの高次構造を表すモデル図を示す。このように、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル% 以上の EBR および EHR と PP とのブレンド固体では、結晶相と非晶相とに分かれているものの、非晶相では両高分子鎖が相溶している。なお、本論文の以下の章では、EBR および EHR と PP とのブレンドのうち、非晶相で相溶している系を "相溶系ブレンド" と称することにする。

Table 2-4 Comparison of measured glass transition temperatures  $T_g$  (exp.) and predicted ones  $T_g$  (pred.) for the miscible blends.

		$T_g$ (exp.) (K)	$T_g$ (pred.) (K)
PP/EBR56	(50/50)	253.3	252.3
	(75/25)	241.5	240.6
PP/EBR62	(50/50)	253.9	253.0
	(75/25)	241.2	240.5
PP/EHR57	(50/50)	248.4	249.1
	(75/25)	237.2	237.1

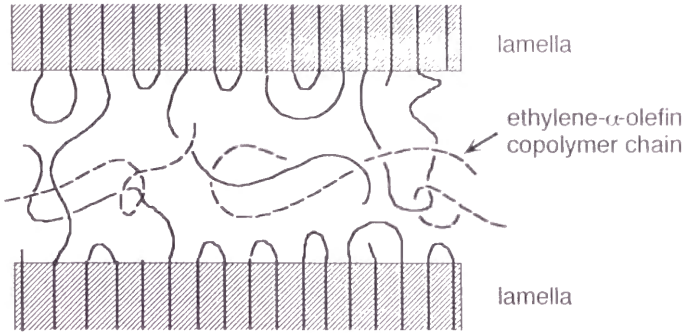


Fig.2-16 Schematic structural model of the miscible PP/ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer blends. Solid and dashed lines represent PP and ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer chains, respectively. Dark region represents lamellar layers of PP.

## 2.5 結 論

メタロセン触媒によって重合された一連のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体をポリプロピレンと混合し、得られたブレンド試料の相構造を解析した。その結果、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル% 未満のエチレン-1-ブテン共重合体およびエチレン-1-ヘキセン共重合体とポリプロピレンとのブレンドは、相分離構造を形成することがわかった。ただし、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル% に近づくとつれてコールド長は短くなり、それと共に非晶領域における両分子鎖の相互溶解が生じることが示唆された。また、エチレン-プロピレン共重合体とポリプロピレンとのブレンドは、エチレン-プロピレン共重合体の共重合組成に依存せず相分離構造を形成する。一方、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル% 以上のエチレン-1-ブテン共重合体およびエチレン-1-ヘキセン共重合体とポリプロピレンとのブレンドで

は、電子顕微鏡を用いても相分離構造が認められない。これらのブレンドでは、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子鎖がポリプロピレンの結晶ラメラ間に混入し、ポリプロピレンの非晶鎖と混合することが判明した。また、非晶領域が混和している系であっても、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子鎖はポリプロピレンの結晶格子中に侵入していないことが明らかになった。

## 参考文献

- 1) A. Piloz, J. Y. Decroix, and J. F. May, *Die Ange. Makromol. Chem.*, **54**, 77 (1976).
- 2) G. Boiteux, J. C. Dalloz, A. Douillard, J. Guillet, and G. Seytre, *Eur. Polym. J.*, **16**, 489 (1980).
- 3) R. M. Gohil and J. Petermann, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B18**, 217 (1980).
- 4) A. Siegmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1053 (1982).
- 5) C. C. Hsu and P. H. Geil, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1542 (1987).
- 6) M. Lee and S. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 686 (1993).
- 7) P. M. Cham, T. H. Lee, and H. Murand, *Macromolecules*, **27**, 4263 (1994).
- 8) 浅田忠裕, 深尾年樹, 田中皓, 小野木重治, *材料*, **17**, 59 (1968).
- 9) M. M. Dumoulin, P. J. Carreau, and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1627 (1987).
- 10) T. C. Yu and G. J. Wagner, *Proc. 8th Int. Conf. on Polyolefins*, Houston, Tex., p.539, (1993).
- 11) X. Zhou and J. N. Hay, *Polymer*, **34**, 4710 (1993).
- 12) S. P. Chum, H. C. Silvis, and C. I. Kao, *Proc. Int. Congr. & Exposition*, Detroit, Michigan (1994).
- 13) L. A. Meiske, S. Wu, K. Sehanobish, and J. Dibbern, *SPE Tech. Papers, ANTEC*, 2001 (1996).
- 14) P. J. Flory, "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, Ithaca, New York (1983).
- 15) M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 457 (1998).
- 16) H. Miyata, M. Yamaguchi, and A. Akimoto, *Proc. Met-Con'96*, Houston, Tex. (1996).

- 17) 宮田寛, 山口政之, 秋元明, 日本ゴム協会誌, **70**, 83 (1997).
- 18) Z. Grubisic, P. Rempp, and H. Benoit, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **5**, 753 (1967).
- 19) E. T. Hsieh and J. C. Randall, *Macromolecules*, **15**, 353, 1402 (1982).
- 20) M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, and T. Miyatake, *Macromolecules*, **15**, 1150 (1982).
- 21) O. Kratky, *Pure Appl. Chem.*, **12**, 483 (1966).
- 22) L. E. Nielsen, "*Mechanical Properties of Polymers and Composite*", Marcel Dekker, New York (1975).
- 23) J. D. Ferry, "*Viscoelastic Properties of Polymers*", 3rd Ed., Wiley, New York (1980).
- 24) R. H. Boyd, *Polymer*, **26**, 323, 1123 (1985).
- 25) C. R. Ashcraft and R. H. Boyd, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 2153 (1976).
- 26) I. M. Ward and D. W. Hadley, "*An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*", Wiley, Chichester (1993).
- 27) B. Pukanszky, F. Tudos, A. Kallo, and G. Bodor, *Polymer*, **30**, 1399 (1989).
- 28) V. Choudhary, H. S. Varma, and I. K. Varma, *Polymer*, **32**, 2534 (1991).
- 29) T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
- 30) G. Natta and P. Corradini, *Nauvo Cimento Supple.*, **15**, 40 (1960).
- 31) B. Wunderlich, "*Macromolecular Physics, Crystal Melting*", Academic Press, New York (1980).

## 第 3 章 ポリプロピレン系ブレンドの溶融粘弾性挙動

### 3.1 緒 言

多くの高分子物質では、成形加工条件によって得られる製品の弾性率やその異方性に変化する。そのため、取り扱う物質の流動特性を十分に把握し、適切な成形条件を設定することは極めて重要である。また、ポリマーブレンドでは、溶融状態における分子鎖の混合状態が固体の高次構造に大きな影響を及ぼす。そのため、溶融粘弾性挙動を把握し、ブレンドの相溶性に関する知見を深めることは、固体構造を理解するうえで必要不可欠である。

ポリプロピレン系ブレンドの溶融粘弾性挙動に関しては、工業的な応用を目的としてこれまでに数多くの研究が行われてきた。しかしながら、第 2 章で示したような固体状態において非晶領域が相溶するブレンドの溶融粘弾性挙動に関して研究された例はない。本章では、ポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体とのブレンドの溶融粘弾性挙動、さらに、溶融状態における相溶性の違いが固体の相構造に及ぼす影響について述べる。

### 3.2 実 験

#### 3.2.1 試 料

高分子液体のレオロジー特性は、分子量分布に大きな影響を受けることが知られ



ている<sup>1-3)</sup>。本章の研究では、流動領域を特徴づける粘弾性関数を正確に評価する目的で、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のみならず、ポリプロピレン (PP) もメタロセン触媒によって重合された試料を用いた。メタロセン触媒を用いて重合することにより、チーグラ-ナッタ触媒で重合されている市販の PP よりも分子量分布の狭い試料が得られる。なお、用いた PP はプロピレン単独重合体である。また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体として、PP との相溶性が異なる二種のエチレン-1-ヘキセン共重合体 (EHR) を用いた。1-ヘキセンの共重合分率は、それぞれ 30 モル% (EHR30) と 57 モル% (EHR57) である。試料の分子特性を Table 3-1 に示す。表中の分子量および 1-ヘキセンの共重合分率の測定方法に関しては、第 2 章で既に述べているのでここでは省略する。

PP と EHR を熱キシレン中で混合し、メタノールで再沈、乾燥することにより、ブレンド試料を調製した。ブレンド比率は、重量分率で 100/0、75/25、50/50、25/75、0/100 (PP/EHR) である。試料を 473 K、10 MPa の条件で圧縮成形した後、氷水中で急冷することにより試験片を得た。

Table 3-1 1-hexene content, number-average  $M_n$ , weight-average  $M_w$ , z-average molecular weights  $M_z$  for PP and ethylene-1-hexene copolymers.

	1-hexene content (mol%)	$M_n$ $\times 10^{-4}$	$M_w$ $\times 10^{-4}$	$M_z$ $\times 10^{-4}$
PP	-	7.40	13.6	21.9
EHR30	30.0	10.3	13.9	18.4
EHR57	57.1	14.2	19.6	27.0

### 3.2.2 測 定

溶融粘弾性の測定は、対象試料の弾性率などに応じて、円錐円板型レオメーター、平行円板型レオメーター (以上、レオロジー社製、MR-500)、スリット型レオメー

ター (レオロジー社製、DVE V-4) の中から適当な装置を用いて行った。

ブレンドの剪断貯蔵弾性率 (shear storage modulus)  $G'$  および剪断損失弾性率 (shear loss modulus)  $G''$  の測定には、円錐円板型レオメーターを用いた。円錐の直径は 20 mm、円錐角は  $2^\circ$  である。測定した角速度  $\omega$  の範囲は  $6.28 \times 10^{-2}$  から  $1.88 \times 10 \text{ s}^{-1}$ 、温度は 443、463、483、503 K である。また、EHR 単独の場合には、これらの温度に加えて 353、383、413 K でも測定を行うと共に、275 から 353 K の温度範囲の数点において、サンドイッチ的な配置から構成されるスリット型のレオメーター<sup>1)</sup>による測定も行った。この手法では Fig.3-1 に示すように、一つの移動板と二つの平板との間に試料 (図中、S で示した) を装着し、移動板を正弦振動させることで発生する力を検出する。円錐円板型とスリット型の装置を共に用いることにより、高周波数領域から低周波数領域まで広い範囲での測定が可能になる。なお、溶融粘弾性の測定はすべて窒素雰囲気下で行った。また、ブレンドフィルムの引張貯蔵弾性率  $E'$ 、引張損失弾性率  $E''$  の測定も行った。測定条件は第 2 章と同じである。

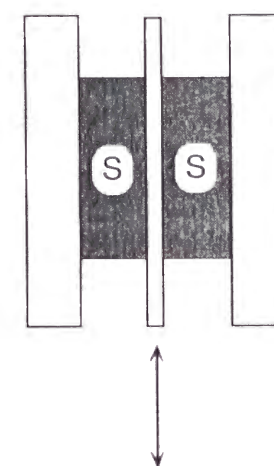


Fig.3-1 Geometry of the simple shear sandwich type rheometer.

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のレオロジー特性

Fig.3-2 に EHR57 の  $G'$  および  $G''$  の合成曲線 (master curve) を示す。合成曲線の基準温度は 443 K である。高周波数領域から転移領域、ゴム状領域、さらに流動領域が観測されている。よく知られているように、分子鎖のからみ合い点間の平均分子量  $M_e$  は、ゴム状平坦領域の擬平衡弾性率  $G_N^0$  から (3-1) 式に従って求めることができる。

$$M_e = \rho RT / G_N^0 \quad (3-1)$$

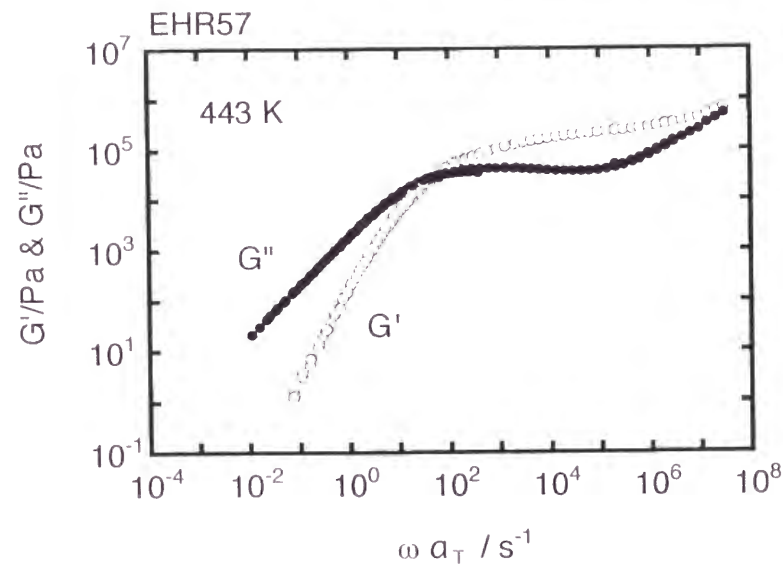


Fig.3-2 Master curves of shear storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  for EHR57 at 443 K.

ただし、 $\rho$  は密度、 $R$  はガス定数をそれぞれ表す。また、 $G_N^0$  の値は (3-2) 式に示すように  $\ln \omega$  に対する  $G''$  の積分によって求めることができる<sup>1)</sup>。

$$G_N^0 = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\ln \omega_a} G'' d \ln \omega \quad (3-2)$$

式中の  $\omega_a$  は転移領域直前の最大角速度を表す。本研究では、 $G''$  を  $-\infty$  から  $G''$  が極大を示す角速度領域まで積分し、その結果を 2 倍した値を (3-2) 式中の積分値として  $G_N^0$  を計算した。その結果、EHR57 の  $G_N^0$  は  $2.1 \times 10^5$  Pa、 $M_e$  は  $1.0 \times 10^4$  と見積られた。すなわち、EHR57 のからみ合い点間分子量は、PP の値 (Plazek ら<sup>4)</sup> は  $4.65 \times 10^3$ 、Pearson ら<sup>5)</sup> は  $2.9 \times 10^3$  と報告している) よりも大きく、ポリ1-ブテンの値<sup>6)</sup> ( $1.16 \times 10^4$ ) に近いことがわかった。

#### 3.3.2 ブレンドのレオロジー特性

Fig.3-3 に PP/EHR30 (75/25)、Fig.3-4 に PP/EHR57 (75/25) の  $G'$ 、 $G''$  の合成曲線を示す。なお、すべての試料の動的粘弾性関数は、測定に要した時間の範囲内で変化しないことをあらかじめ確認してある。いずれのブレンドでも時間-温度の重ね合わせが成立し、ブレンドの相構造は、測定温度に依存せず安定であることが示された。また、PP/EHR57 の  $G'$  は傾き 2、 $G''$  は傾き 1 で周波数の低下と共に低下しており、典型的な粘弾性液体の流動域が観測されている。それに対して、PP/EHR30 では、低周波数領域の  $G'$  が傾き 2 よりも緩やかに低下している。これは長時間緩和の存在に起因しており、系に不均質な構造が存在していることを示唆する。この長時間緩和は、分散相の並進拡散<sup>7-10)</sup> や分散相の変形回復<sup>10-13)</sup> などに起因するものと考えられる。

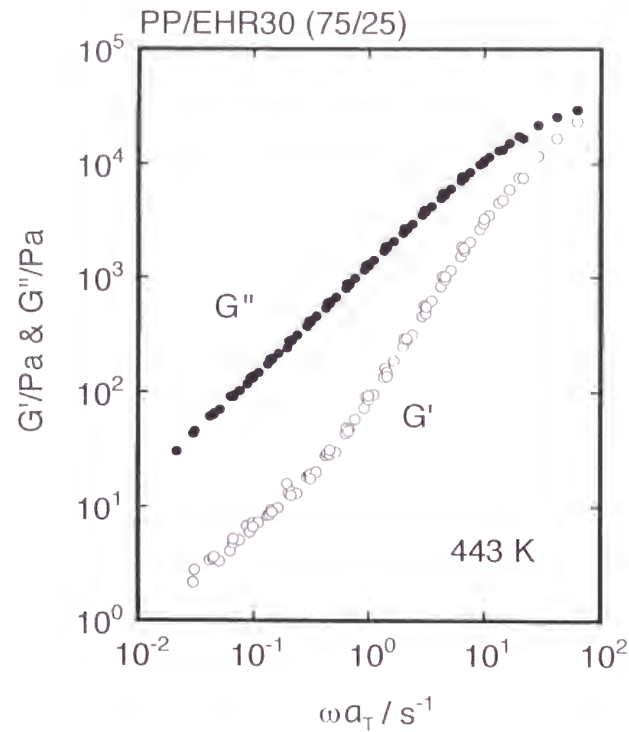


Fig.3-3 Master curves of shear storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  for PP/EHR30 (75/25) at 443 K.

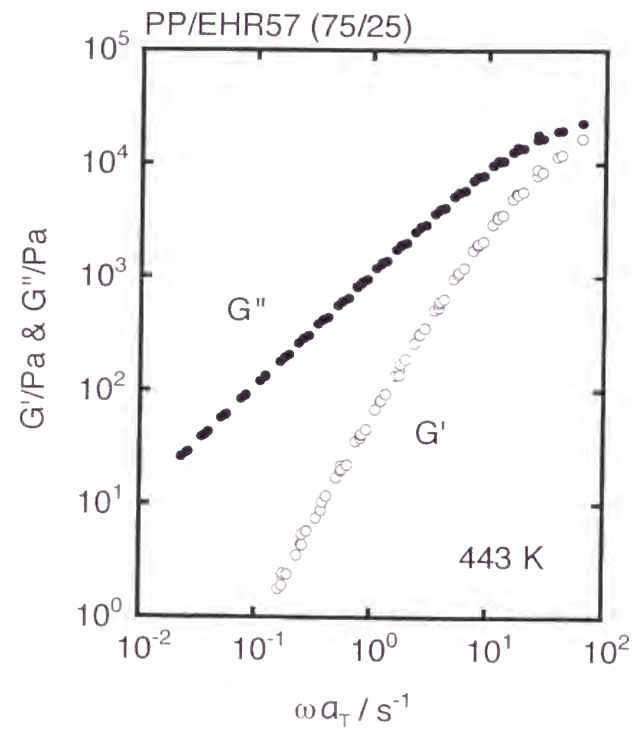


Fig.3-4 Master curves of shear storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  for PP/EHR57 (75/25) at 443 K.

Fig.3-5 には、PP/EHR57 の移動係数 (shift factor)  $a_T$  と絶対温度の逆数との関係を示す。直線の傾きからアレニウス (Arrhenius) 式に従い見かけの活性化エネルギー  $\Delta H_a$  を求めたところ、PP の  $\Delta H_a$  は 40 kJ/mol であり、文献値<sup>5,14,15)</sup> (40 kJ/mol) と一致した。また、EHR57、およびブレンド試料の  $\Delta H_a$  もすべて 40 kJ/mol であった。

多くの高分子物質では、シフトファクターの温度依存性が WLF 式によって表されることが知られている。WLF 式は、自由体積分率 (free volume fraction)  $f$  の温度依存性を (3-3) 式によって表し、これを粘度  $\eta$  と自由体積との関係式 ((3-4) 式) に代入することによって得られる<sup>1)</sup> ((3-5) 式)。

$$f = f_r + \alpha_f (T - T_r) \quad (3-3)$$

$$\eta = \ln A + B / f \quad (3-4)$$

$$\log a_T = - \frac{(B / 2.303 f_r) (T - T_r)}{f_r / \alpha_f + T - T_r} \quad (3-5)$$

ここで  $A$ 、 $B$  は定数、 $f_r$  は基準温度  $T_r$  における自由体積分率、 $\alpha_f$  は自由体積の膨張係数である。WLF 式 ((3-5) 式) は、十分に高い温度においてアレニウス型の式で近似できる。本実験に関しても、シフトファクターの温度依存性は、アレニウス型の式で記述できる (Fig.3-5)。 (3-5) 式で  $B=1$  とすると、見かけの活性化エネルギーは (3-6) 式で与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta H_a &= R d \ln a_T / d(1/T) \\ &= RT^2 / \alpha_f (f_r / \alpha_f + T - T_r)^2 \\ &\equiv R / \alpha_f \end{aligned} \quad (3-6)$$

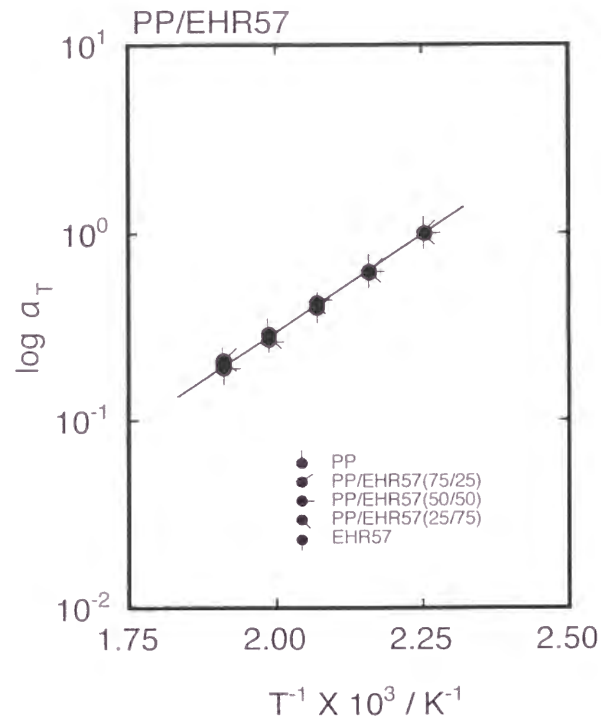


Fig.3-5 Shift factor  $a_T$  plotted against inverse of temperature.

このように見かけの活性化エネルギー  $\Delta H_a$  は  $\alpha_f$  を反映する。Fig.3-5 に示した結果より、すべてのブレンドおよび PP、EHR57 において  $\alpha_f$  が等しいと解釈することができる。第 6 章にその詳細を述べるが、熱膨張は隣接分子間の相互作用ポテンシャルの非調和性によって生じることを考慮すると、ブレンドにより  $\alpha_f$  が変化しないことは、熔融状態において PP と EHR57 との分子間に特殊な相互作用が生じていないことを示唆している。

$G'$  および  $G''$  の周波数依存性から緩和スペクトル  $H(\tau)$  を決定することができる。本研究では、Tschoegl<sup>19)</sup> によって提案された近似式を用いて  $H(\tau)$  を決定した。

$$H(\tau) = \frac{dG'}{d \ln \omega} + \frac{1}{2} \frac{d^2 G'}{d(\ln \omega)^2} \bigg|_{\frac{1}{\omega} = \sqrt{2}\tau} \quad (3-7)$$

$$H(\tau) = \frac{dG'}{d \ln \omega} - \frac{1}{2} \frac{d^2 G'}{d(\ln \omega)^2} \bigg|_{\frac{1}{\omega} = \frac{\tau}{\sqrt{2}}} \quad (3-8)$$

$$H(\tau) = \frac{2}{\pi} \left[ G'' + \frac{4}{3} \frac{dG''}{d \ln \omega} + \frac{1}{3} \frac{d^2 G''}{d(\ln \omega)^2} \right] \bigg|_{\frac{1}{\omega} = \sqrt{5}\tau} \quad (3-9)$$

$$H(\tau) = \frac{2}{\pi} \left[ G'' - \frac{4}{3} \frac{dG''}{d \ln \omega} + \frac{1}{3} \frac{d^2 G''}{d(\ln \omega)^2} \right] \bigg|_{\frac{1}{\omega} = \frac{\tau}{\sqrt{5}}} \quad (3-10)$$

ただし、 $H(\tau)$  曲線の勾配が正のときには (3-7) 式と (3-9) 式を、負のときには (3-8) 式と (3-10) 式を用いる。

Fig.3-6 に (3-8) 式と (3-10) 式によって計算された PP/EHR (75/25) の  $H(\tau)$  を示す。 $G'$  の合成曲線から求めた  $H(\tau)$  と  $G''$  の合成曲線から求めた  $H(\tau)$  は互いによく一致した。また、PP/EHR57 の  $H(\tau)$  が  $\tau$  の増加と共に急激に低下していることから、PP/EHR57 の最長緩和はからみ合い緩和であると考えられる。なお、PP/EHR57 では、ブレンド比率の異なる試料でも同様の結果が得られており、広い範囲のブレンド組成で相溶系とみなすことができる。一方、PP/EHR30 の  $H(\tau)$  は、長時間側で傾きが緩やかであり、長い緩和時間を有する緩和機構の存在が確認された。



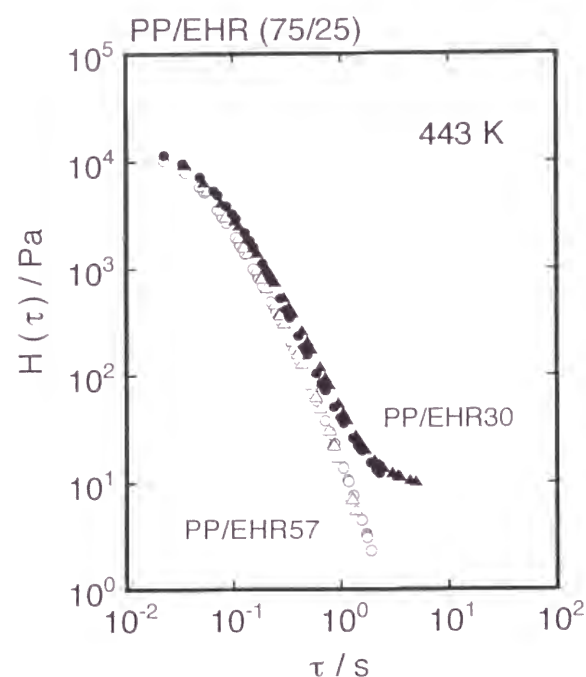


Fig.3-6 Relaxation spectra  $H(\tau)$  for PP/EHR (75/25) blends at 443 K. The data expressed by circles and triangles are calculated from  $G'$  and  $G''$ , respectively. Open symbols denote PP/EHR57 and closed ones PP/EHR30.

Fig.3-4 から明らかなように、PP/EHR57 は低周波数領域で  $G'$  が  $\omega^2$ 、 $G''$  が  $\omega$  にそれぞれ比例する。そのため、流動領域で高分子液体の粘弾性を特徴づける重要な二つのパラメーター、ゼロ剪断粘度 (zero shear viscosity)  $\eta_0$  および定常状態コンプライアンス (steady-state compliance)  $J_e^0$  を以下の式により求めることができる。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G'' / \omega) \quad (3-11)$$

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G' / G''^2) \quad (3-12)$$

Table 3-2 に PP、EHR57 および PP/EHR57 の  $\eta_0$ 、 $J_e^0$ 、 $\Delta H_a$  を示す。また、Fig.3-7 には  $\eta_0$ 、 $J_e^0$  のブレンド組成依存性を示す。ブレンドの  $\eta_0$  および  $J_e^0$  は EHR 分率の増加と共に単調に増加し、極大や極小を示すことはない。

Table 3-2 Viscoelastic properties in the terminal zone for PP, EHR57 and their blends : zero-shear viscosity  $\eta_0$ , steady-state shear compliance  $J_e^0$ , and apparent activation energy  $\Delta H_a$ .

PP/EHR57 (w/w)	$\eta_0 \times 10^{-3}$ (Pa s)	$J_e^0 \times 10^5$ (Pa <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (kJ/mol)
100/0	0.89	4.9	40.3
75/25	1.05	5.1	40.2
50/50	1.27	5.5	40.6
25/75	1.55	5.6	40.4
0/100	1.88	6.2	40.5

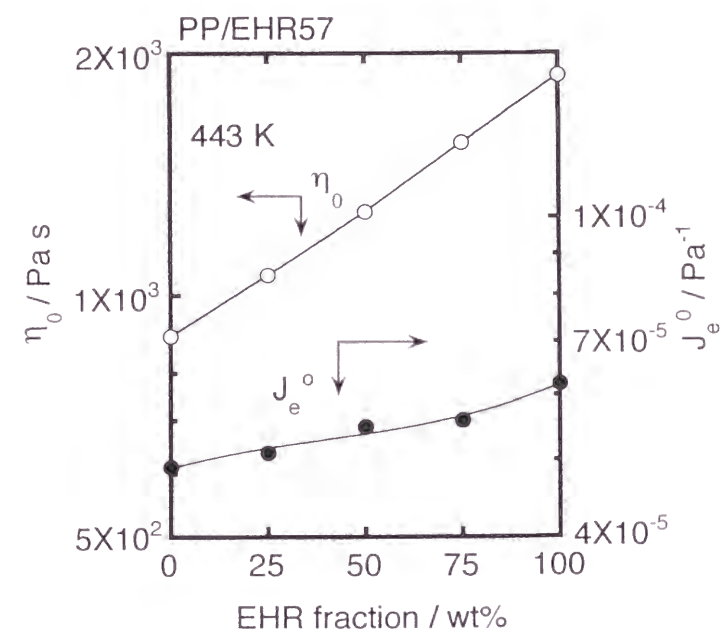


Fig.3-7 Compositional dependence of zero shear viscosity  $\eta_0$  and steady-state compliance  $J_e^0$  for miscible PP/EHR57 blends at 443 K.



### 3.3.3 溶融粘弾性と固体粘弾性との関係

Fig.3-8 には、PP、EHR57、およびそのブレンドを急冷して得られたフィルムの  $E''$  の温度依存性を示す。340 K 付近の極大は PP 単独の試験片にのみ観測され、EHR をブレンドすることによって消滅する。この極大は、PP の結晶形態が擬六方晶から単斜晶へ転移することに起因しており、急冷して得られた PP の試験片でしばしば観測される<sup>17-19)</sup>。また、PP/EHR57 では、ガラス転移に起因する緩和極大が一つだけであり、極大の温度は EHR 分率の増加と共に低温側にシフトしている。それに対して、PP/EHR30 の急冷フィルムでは、Fig.3-9 に示すように PP および EHR のそれぞれの相のガラス転移に起因した緩和が独立に観測されており、相分離構造が形成されていることがわかる。本結果より、ブレンドの溶融状態における相溶性は、固体状態での相構造に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

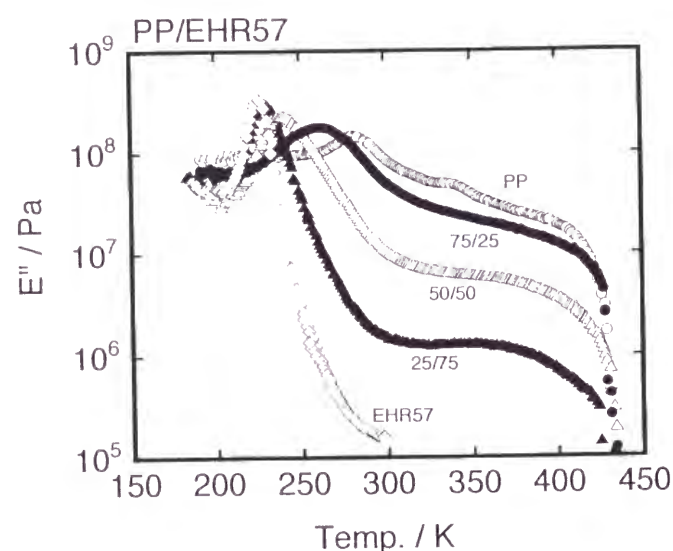


Fig.3-8 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  for PP, EHR57, and their blends. The frequency used was 10 Hz.

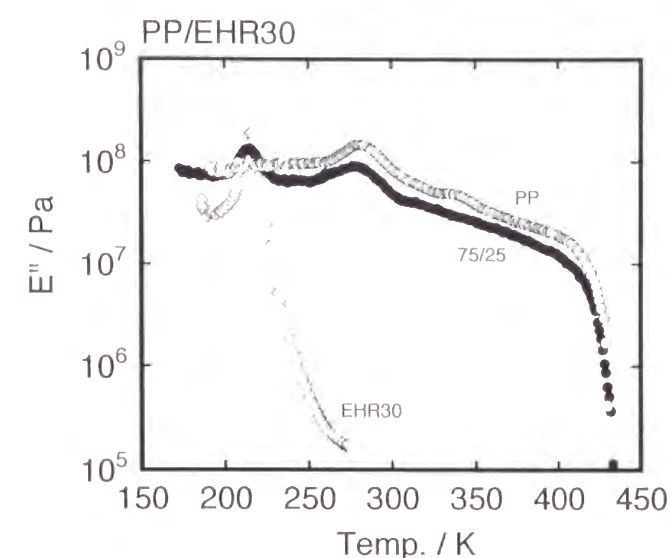


Fig.3-9 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  for PP, EHR30, and PP/EHR30 (75/25). The frequency used was 10 Hz.

### 3.4 結 論

ポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体とのブレンドの溶融粘弾性挙動を調べた結果、1-ヘキセンの共重合分率が 50 モル%未満のエチレン-1-ヘキセン共重合体とポリプロピレンとのブレンドでは、溶融状態において長時間の緩和機構が観測され、系が不均質であることが示唆された。このブレンドの急冷フィルムを用いて動的粘弾性測定を行ったところ、ポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体の各々の相のガラス転移に起因した二つの緩和極大が現れ、固体状態で相分離していることが確認された。一方、1-ヘキセンの共重合分率が 50 モル%を越えるエチレン-1-ヘキセン共重合体とポリプロピレンとのブレンドでは、からみ合い緩和が最長緩和であることから、両高分子鎖は溶融状態において相溶していると考えられる。また、このブレンドの急冷フィルムを用いて動的粘弾性測定を行ったところ、

ポリプロピレンの非晶鎖とエチレン-1-ヘキセン共重合体の分子鎖は相互に溶解していることが明らかになった。

以上のように、ポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体とのブレンドを急冷固化して得られる固体の相構造は、熔融状態における相溶性を反映する。

## 参考文献

- 1) J. D. Ferry, "*Viscoelastic Properties of Polymers*", 3rd Ed., Wiley, New York (1980).
- 2) 升田利史郎, 日本レオロジー学会誌, **12**, 7 (1984).
- 3) 高橋雅興, 升田利史郎, 日本レオロジー学会誌, **17**, 211 (1989).
- 4) D. L. Plazek and D. J. Plazek, *Macromolecules*, **16**, 1469 (1983).
- 5) D. S. Pearson, L. J. Fetters, L. B. Younghouse, and J. W. Mays, *Macromolecules*, **21**, 478 (1988).
- 6) W. W. Graessley, in "*Physical Properties of Polymers*", American Chemical Society, Washington DC, Chap. 3, (1993).
- 7) T. Okubo, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 165 (1987).
- 8) 瀧川敏算, 升田利史郎, 日本レオロジー学会誌, **18**, 129 (1990).
- 9) T. Shikata and D. S. Pearson, *J. Rheol.*, **38**, 601 (1994).
- 10) 松本孝芳, "分散系のレオロジー", 高分子刊行会, (1997).
- 11) J. F. Palierne, *Rheol. Acta*, **29**, 204 (1990).
- 12) D. Graebbling, R. Muller, and J. F. Palierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
- 13) M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 457 (1998).
- 14) A. N. Dunlop and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2753 (1970).
- 15) M. Fujiyama and H. Awaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 275 (1972).
- 16) N. W. Tschoegl, *Rheol. Acta*, **10**, 582 (1971).
- 17) D. M. Gezovich and P. H. Geil, *Polym. Eng. Sci.*, **8**, 212 (1968).
- 18) V. Vittoria, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 451 (1986).
- 19) A. Cecere, R. Greco, and A. Tagliatalata, *Polymer*, **33**, 1411 (1992).

## 第 4 章 ポリプロピレン系ブレンドの結晶化挙動

### 4.1 緒 言

一般に熱可塑性高分子は、熔融して賦形された後に冷却固化して使用される。冷却固化過程において、ポリプロピレンなどの結晶性高分子では結晶化を生じるのが常である。また、結晶化することによって、製品の光学的性質や力学的性質などが決定される。すなわち、ポリプロピレン系ブレンドのように結晶性高分子が含まれているポリマーブレンドの力学的性質を制御するためには、熔融粘弾性挙動と共に結晶化挙動に関する知見を深めることが必要不可欠である。

前章では、ポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体とのブレンドの熔融および固体粘弾性を調べることにより、熔融状態における両高分子鎖の相溶性を明らかにし、さらに熔融状態における相溶性が急冷固化して得られた固体の相構造に反映することを示した。すなわち、1-ヘキセンの共重合分率が 50 モル%以上のエチレン-1-ヘキセン共重合体とポリプロピレンは熔融状態で相溶し、また、このブレンドの急冷フィルムは非晶領域において相溶する。さらに、第 2 章で示したように、熔融状態で相溶するブレンドであっても、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子鎖は、ポリプロピレンの結晶格子中には侵入しない。したがって、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子鎖は、結晶化過程においてポリプロピレンが結晶化する領域から排除されることが予想される。

本章では、ポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体とのブレンドの結晶化挙動について述べ、熔融状態における相溶性の違いが結晶化挙動に及ぼす影響に

ついて明らかにする。また、さまざまな結晶化条件で得られたブレンドの固体構造に関しても述べる。本章の結果は、結晶性高分子を含んだポリマーブレンドの相構造を制御する上で、有用な知見となることが期待される。

### 4.2 実 験

#### 4.2.1 試 料

本章の研究には、ポリプロピレン (PP) および二種のゴム状エチレン-1-ヘキセン共重合体 (EHR) を用いた。PP は市販のプロピレン単独重合体 (東ソーポリプロ® J5100A)、EHR は 1-ヘキセンの共重合分率が 33 モル%の EHR33 と 51 モル%の EHR51 である。Table 4-1 にこれらの試料の分子量および共重合組成を示す。表中に示した分子量および 1-ヘキセンの共重合分率の測定方法は、第 2 章で既に述べているのでここでは省略する。

Table 4-1 1-hexene content, number-average  $M_n$ , weight-average  $M_w$ , z-average molecular weights  $M_z$  for PP and ethylene-1-hexene copolymers.

	1-hexene content (mol%)	$M_n$ $\times 10^{-4}$	$M_w$ $\times 10^{-4}$	$M_z$ $\times 10^{-4}$
PP	-	4.27	20.9	56.6
EHR33	32.5	14.5	25.1	38.6
EHR51	50.5	13.8	23.1	34.3

第 3 章と同じ方法により、PP と EHR をブレンドし、試料を調製した。ブレンド比率は、重量分率で 90/10、80/20、70/30 (PP/EHR) である。PP およびブレンド試料を 473 K、10 MPa にて圧縮成形した後、氷水中で急冷し、ブレンドフィルムを得た。その後、373 K にて 5 時間熱処理を行い測定に用いた。



結晶化挙動の研究に先立ち、ブレンドの溶融粘弾性挙動を調べた。Fig.4-1 には、463 K において測定された緩和弾性率  $G(t)$  を示す。図より各々のブレンドの最長緩和時間<sup>1)</sup>  $\tau_1$  を求めたところ、PP/EHR51 (70/30) の  $\tau_1$  は 1.6 秒、PP/EHR33 (70/30) の  $\tau_1$  は 4.3 秒であった。PP/EHR33 (70/30) の  $\tau_1$  は、PP の  $\tau_1$  (1.9 秒) および EHR33 の  $\tau_1$  (0.5 秒) よりも長く、長時間の緩和機構が存在することが確認された。また、固体状態の相構造を電子顕微鏡を用いて調べたところ、PP/EHR33 では相分離構造が観察され、PP/EHR51 では均一な構造が観察された (Fig.4-2)。なお、PP/EHR33 では、EHR 相の粒子径が EHR 分率の増加と共に増大している。Fig.4-3 には、動的引張弾性率  $E'$ 、 $E''$  の温度依存性を示す。PP/EHR51 (70/30) では、200 – 300 K のガラス転移温度域に単一の緩和が観測されているのに対して、PP/EHR33 (70/30) では二つの緩和が観測されている。以上の結果より、PP/EHR51 は非晶領域が相溶した相溶系ブレンド、PP/EHR33 は非相溶系ブレンドであることが確認された。

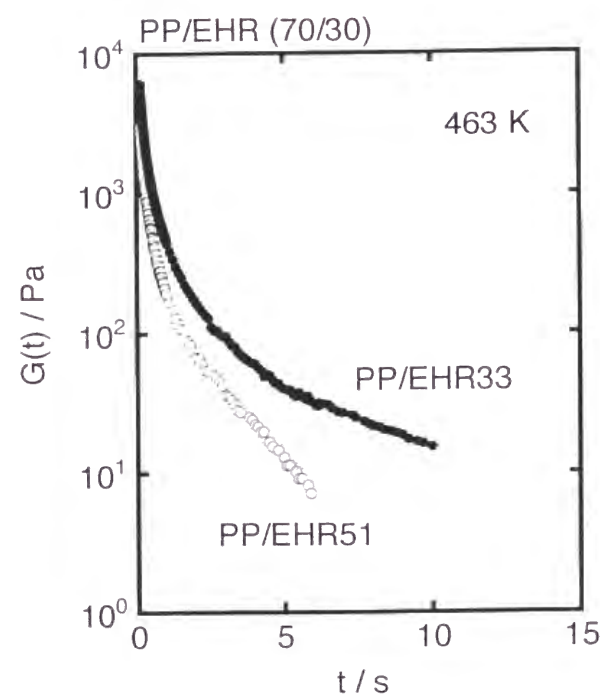


Fig.4-1 Shear relaxation modulus  $G(t)$  for PP/EHR33 (70/30) and PP/EHR51 (70/30) at 463 K. The applied shear strain was 0.4.

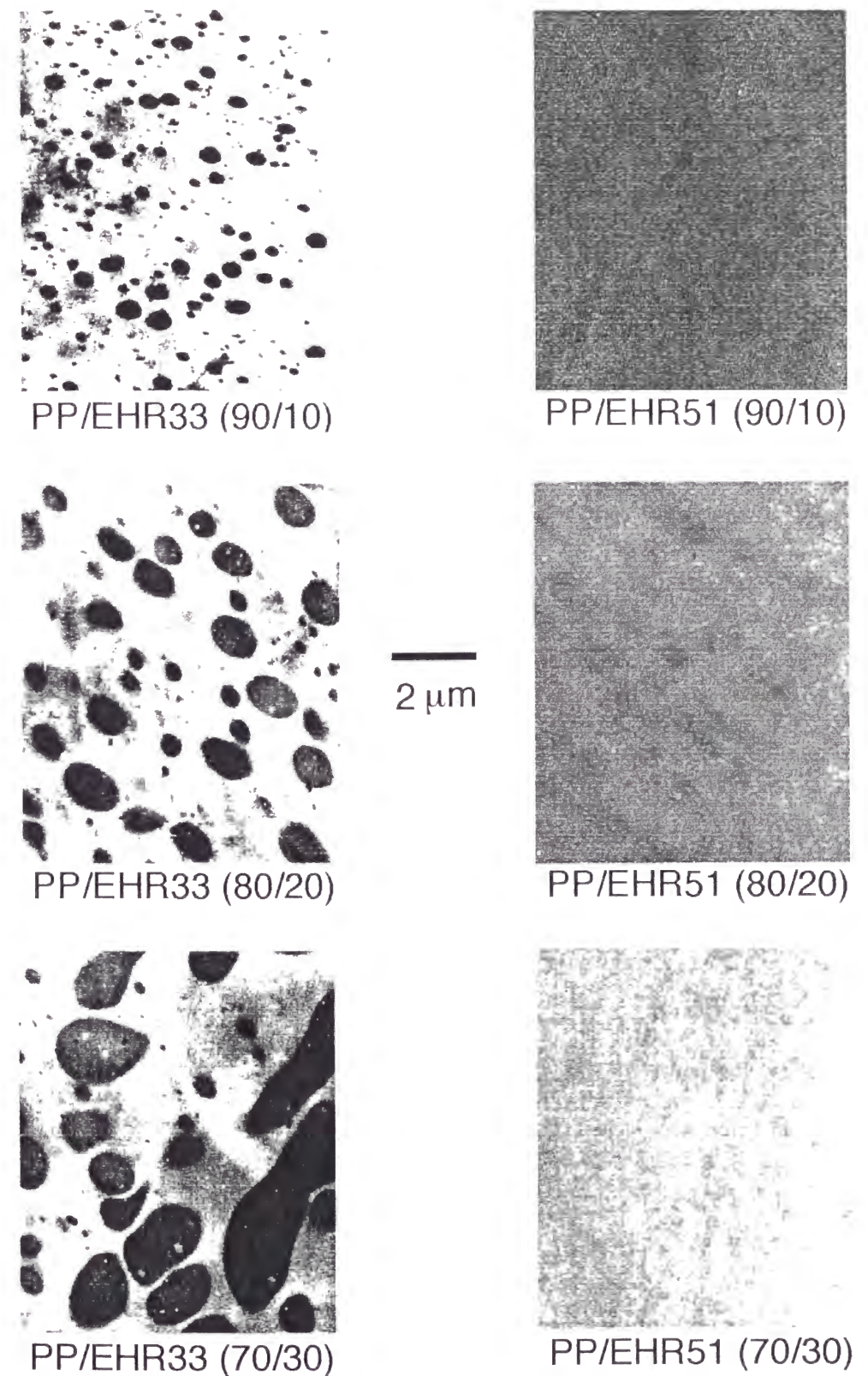


Fig.4-2 Transmission electron micrographs for PP/EHR blends.

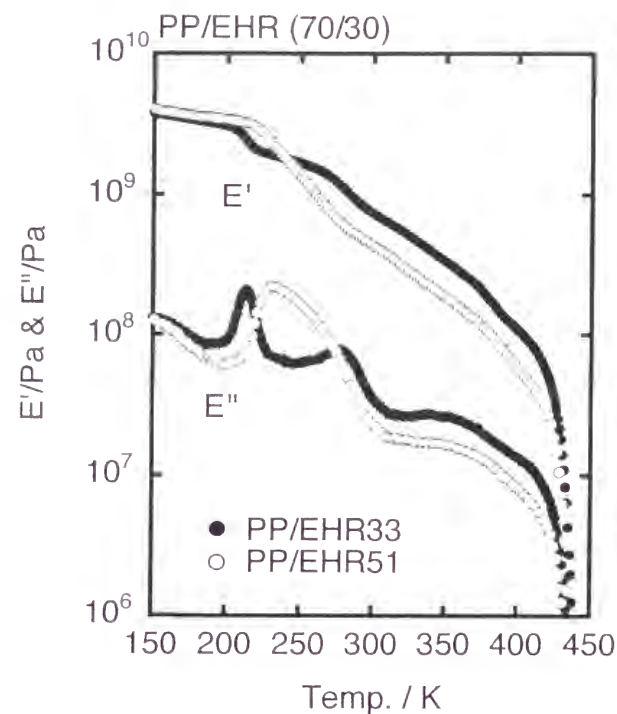


Fig.4-3 Temperature dependence of tensile storage modulus  $E'$  and loss modulus  $E''$  for PP/EHR33 (70/30) and PP/EHR51 (70/30). The frequency used was 10 Hz.

#### 4.2.2 測定

球晶成長速度の測定および球晶組織の観察には、ホットステージを備えた偏光顕微鏡を用いた。等温結晶化の実験は以下のように行った。(1) 二枚のスライドガラスの間に試験片を挟み、500 Kで10分間静置することにより試料を完全に融解させる。(2) 目的の結晶化温度  $T_c$  (388 – 408 K) まで急冷する。(3) 偏光顕微鏡で観察しながら球晶半径  $R_s$  の時間変化を測定する。

また、動的引張弾性率の測定、示差走査型熱量計 (DSC) による結晶融点  $T_m$  の測定は、第2章と同じ方法で行った。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 熔融状態の相溶性と結晶化挙動との関係

##### a. 結晶成長速度

Fig.4-4、Fig.4-5 に球晶半径  $R_s$  の時間変化を示す。結晶化温度  $T_c$  は 403 K である。いずれのブレンドにおいても、球晶同士が衝突しない限り  $R_s$  は時間に比例して増加し、図中の直線の傾きから球晶の線成長速度  $G$  を求めることができる。図より、PP/EHR33 の  $G$  はブレンド組成にほとんど依存せず PP の  $G$  とほぼ同じであるのに対して、PP/EHR51 の  $G$  は EHR 分率の増加と共に低下していることがわかる。

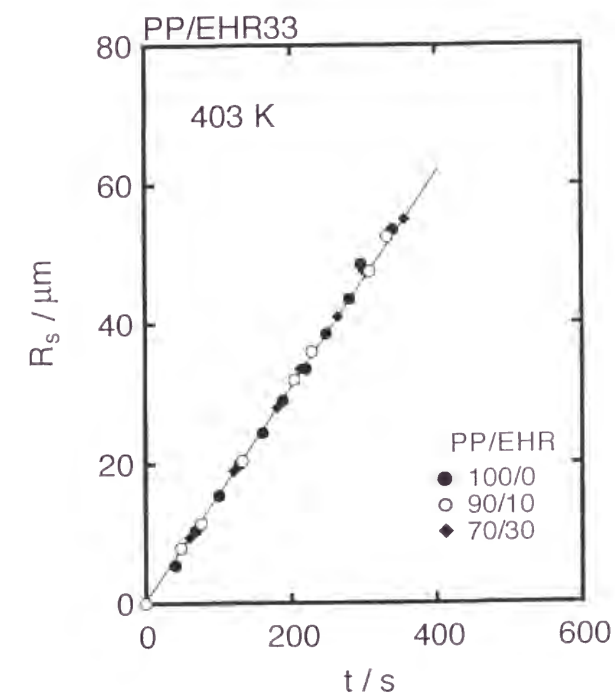


Fig.4-4 Variation of spherulite radius  $R_s$  with time  $t$  at 403 K for PP and PP/EHR33 blends.



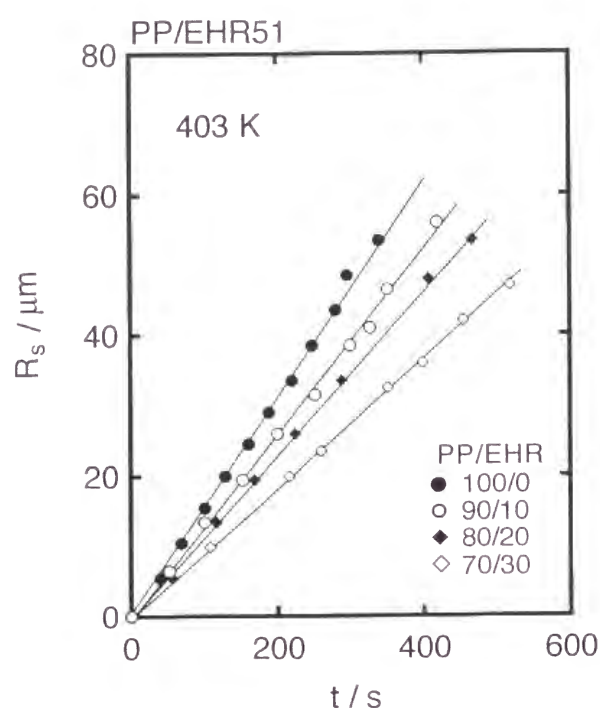


Fig.4-5 Variation of spherulite radius  $R_s$  with time  $t$  at 403 K for PP and PP/EHR51 blends.

一般に、結晶性高分子の球晶成長速度は、以下の式で記述される<sup>2,3)</sup>。

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{k_B T_c}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E^*}{k_B T_c}\right) \quad (4-1)$$

ここで  $k_B$  はボルツマン定数、 $G_0$  はフロントファクターである。

(4-1) 式中の  $\Delta F^*$  は流動の活性化エネルギーであり、 $\exp(-\Delta F^*/k_B T_c)$  は結晶化過程における分子拡散運動の温度依存性を表す。また、 $\Delta E^*$  は臨界核 (critical nucleus) 形成に必要な自由エネルギーであり、 $\exp(-\Delta E^*/k_B T_c)$  は核形成速度の温度依存性を表す。大きい過冷却度 (すなわち、 $T_g$  近傍) での結晶化では  $\Delta F^*$  が、小さい過冷却度 (すなわち、 $T_m$  近傍) での結晶化では  $\Delta E^*$  が、それぞれ結晶成長を支配する。さて、結晶性高分子にこれと相溶する  $T_g$  の低い異種高分子をブレンドすると、球晶成長速度は以下のように変化する。(1) 結晶成長面の近傍に存在する非

晶性高分子の分子鎖が拡散して結晶成長面から離れなければならないため、球晶成長速度は低下する。(2) 非晶成分の添加により  $T_g$  が低下するため、分子鎖全体の運動性が向上し、球晶成長速度が増加する。(3) 非晶性高分子との相互作用パラメーターが負の場合には平衡融点  $T_m^0$  が低下する<sup>4,5)</sup> ため、過冷却度が小さくなり、球晶成長速度は低下する。ただし、第3章で述べたように、PP/EHR の場合には溶融状態で特殊な分子間相互作用が存在していないと考えられることから、(3) の機構は無視できる。また、Fig.4-5 に示したように、PP/EHR51 の球晶成長速度は EHR 分率の増加と共に低下する。これは、結晶化の温度が  $T_g$  よりもずっと高いため、前述の (1) の効果が結晶成長を支配したことにより生じた結果と考えられる。なお、PP/EHR33 の球晶成長速度はブレンド比率に依存せず、PP の球晶成長速度と同じであった。本実験結果は、EHR 分子鎖の存在が PP の結晶化に影響を及ぼさないことを示している。

PP/EHR51 の結晶成長機構をさらに詳細に考察する。Lauritzen と Hoffman<sup>6,7)</sup> によると、結晶成長速度  $G_c$  の温度依存性は、結晶成長面への二次核形成 (secondary nucleation) の速度  $i$  とその二次核から結晶成長面に沿って結晶が広がる速度  $g$  とによって決定される。例えば、過冷却度が小さい場合には、 $i$  がかなり遅いのに対して  $g$  は比較的速いため ( $i \ll g$ )、二次核形成が律速となり  $G_c$  は  $i$  に比例する。この機構は単一核生成様式 (single nucleation) と呼ばれ、単一核生成様式で結晶化する温度域がレジーム (Regime) I と呼ばれる。過冷却度が比較的大きくなると、 $i$  と  $g$  はほぼ等しくなり ( $i \approx g$ )、同一の結晶面に数多くの核が発生する。このような機構は多数核生成様式 (multi nucleation) と呼ばれ、この場合、 $G_c$  は  $i^{1/2}$  に比例する。また、多数核生成様式で結晶化する温度域はレジーム II と呼ばれる。さらに過冷却度が大きくなると  $i$  が極めて大きくなり ( $i \gg g$ )、 $G_c$  は再び  $i$  に比例する。結晶成長面が無数の核に覆われて成長するこの領域はレジーム III と呼ばれる。以上の各機構のモデル図を Fig.4-6 に示す。球晶成長では、ラメラ結晶の成長が上述の機構で生じているとみなすことができ、また、結晶成長速度  $G_c$  は、顕微鏡観察から見

積られる球晶成長速度  $G$  で近似できるとされている。

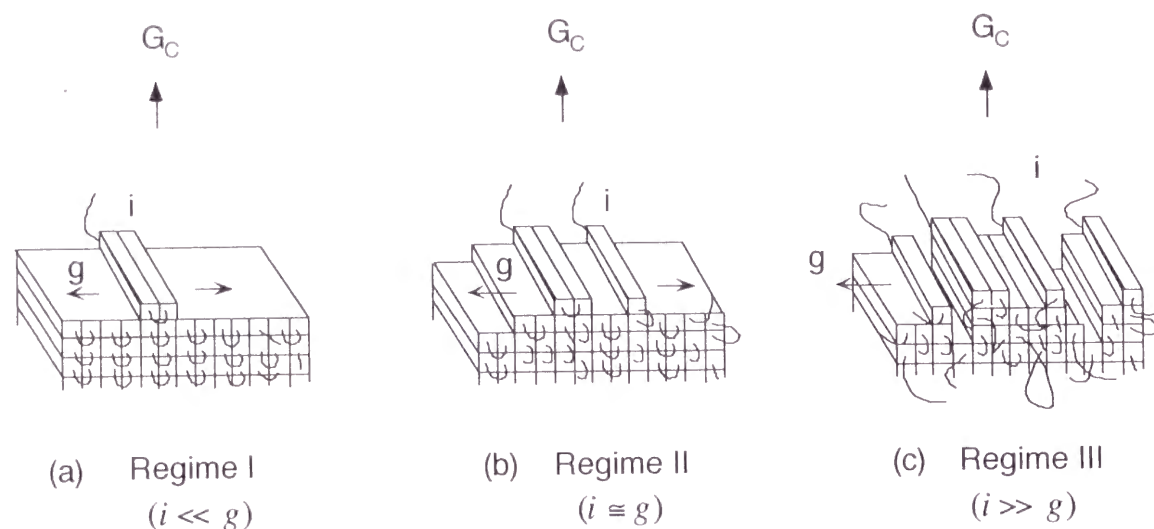


Fig.4-6 Schematic model of surface nucleation and growth.  $G_c$  is the observable growth rate,  $i$  the surface nucleation rate, and  $g$  the substrate complement rate: (a) In the highest temperature regime (Regime I),  $G_c \propto i$ ; (b) In the next lower temperature regime (Regime II),  $G_c \propto (ig)^{1/2}$ ; (c) In the further lower temperature regime (Regime III),  $G_c \propto i$ .

Boon ら<sup>8)</sup>は、Lauritzen と Hoffman によって示された上述の結晶成長機構の考え方を高分子-希釈剤ブレンド系に応用した。本節では、彼らの理論に従い、(4-2) 式で定義されるパラメーター  $\xi$  を導入して PP/EHR51 の結晶核形成機構を考察する。

$$\xi \equiv \ln G - \ln V_2 + \frac{\Delta H_a}{RT_c} - \frac{0.2T_m^0 \ln V_2}{\Delta T} = \ln G_0 - \frac{K_g}{T_c(\Delta T)f_c} \quad (4-2)$$

ここで  $V_2$  は結晶成分の体積分率、 $\Delta H_a$  は流動の活性化エネルギー、 $K_g$  は核形成因子と呼ばれるパラメーターで温度に依存しない定数、 $\Delta T = (T_m^0 - T_c)$  は過冷却度、 $T_m^0$  は平衡融点である。また、 $f_c$  は融解熱の温度依存性を補正する因子であり  $2T_c / (T_m^0 + T_c)$  で与えられる。PP の  $T_m^0$  には文献値<sup>9-12)</sup> (459.3 K) を用いた。なお、Boon らは分子鎖の拡散運動を表す項に WLF 型の式を用いたが、本解析では (4-2)

式に示したようにアレニウス型の式を用いた。これは、両式が  $T_g$  より十分高い温度では等価であること<sup>7,13,14)</sup>、ブレンドの  $\Delta H_a$  は溶融粘弾性の測定から実験的に求められていることによる。また、PP と EHR との間には特殊な分子間相互作用が働かないことを考慮してブレンドの  $T_m^0$  も PP と同じ値を用いた<sup>4,5)</sup>。

Fig.4-7 には、 $1/T_c(\Delta T)f_c$  に対する  $\xi$  のプロットを示す。PP および PP/EHR51 (70/30) 共に二つの直線から構成されており、レジーム転移の存在を確認することができる。直線の折れ曲がり下凸なので、レジーム II からレジーム III への転移である<sup>7,15)</sup> ことがわかる。また、図には示していないが、異なるブレンド比率の試料に関してもレジーム転移の存在が確認された。PP/EHR51 (70/30) のレジーム転移温度は 405 K 程度であり、PP のレジーム転移温度 (410 K) よりも低いことが明らかになった。さらに、図中に示した直線の傾きから核形成因子  $K_g$  を求めることが可能である。Table 4-2 に  $K_g$  の値とレジーム転移温度を示す。レジーム II とレジーム III の  $K_g$  の比は約 1.9 であり、理論値の 2<sup>7)</sup> に近い。

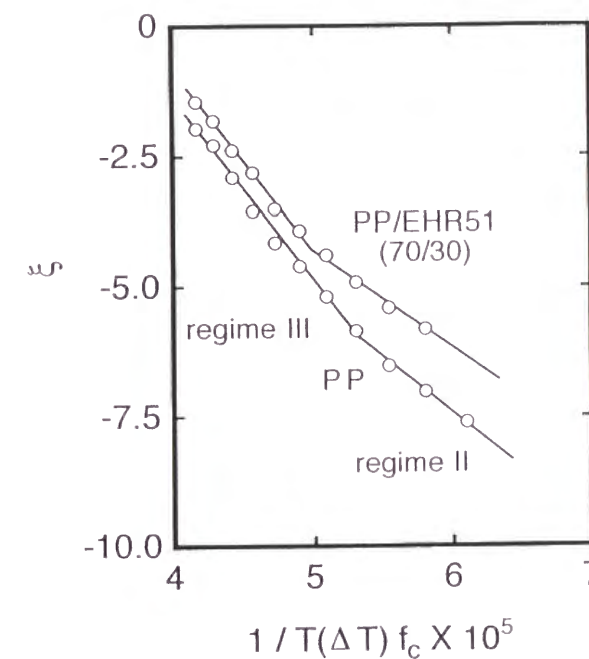


Fig.4-7 Regime analysis of the spherulite growth rate data for PP and PP/EHR51 (70/30).

Table 4-2 Kinetic data of crystal growth for PP and PP/EHR51 blends : nucleation constant  $K_g$  for regime II and III, their ratio  $K_{g(III)}/K_{g(II)}$ , fold surface free energy  $\sigma_e$ , and regime transition temperature.

PP/EHR51 (w/w)	Regime	$K_g \times 10^{-5}$ (K <sup>2</sup> )	$K_{g(III)}/K_{g(II)}$	$\sigma_e \times 10^{-3}$ (J/m <sup>2</sup> )	Regime transition temp. (K)
100/0	II	1.9	1.9	78	410
	III	3.6		74	
90/10	II	2.3	1.8	90	405
	III	4.2		80	
80/20	II	2.2	1.8	90	405
	III	3.9		80	
70/30	II	2.0	1.9	82	405
	III	3.7		76	

核形成因子  $K_g$  は、以下の式によって結晶の表面自由エネルギーと関連づけられる<sup>6)</sup>。

$$K_g = \frac{n_c b_0 T_m^0 \sigma_e \sigma_l}{k_B (\Delta h_{F(PP)})} \tag{4-3}$$

ここで  $n_c$  は定数でレジーム I と III では 4、レジーム II では 2 となる。また、 $b_0$  は分子の厚みを表し、結晶が (110) 面で成長するのであれば 0.626 nm となる<sup>16)</sup>。 $\Delta h_{F(PP)}$  は PP の単位体積当たりの結晶融解熱量であり、 $1.96 \times 10^8$  J/m<sup>3</sup> であることがわかっている<sup>17)</sup>。 $\sigma_e$ 、 $\sigma_l$  は、それぞれラメラ結晶端面および側面の表面自由エネルギーを表す。

さらに、 $\sigma_l$  は以下の式で与えられる<sup>6)</sup>。

$$\sigma_l = C (\Delta h_{F(PP)}) (a_0 b_0)^{1/2} \tag{4-4}$$

$C$  は定数であり、PP の場合には約 0.1 となる<sup>6)</sup>。 $a_0$  は分子ステムの幅であり、PP の場合には 0.549 nm である<sup>18)</sup>。Clark と Hoffman<sup>15)</sup> は、(4-4) 式に従い PP の  $\sigma_l$  として  $11.5 \times 10^{-3}$  J/m<sup>2</sup> を与えている。なお、 $\sigma_l$  は、すべてのレジームで同じ値を示す<sup>15)</sup>。本研究においても、 $\sigma_l$  を  $11.5 \times 10^{-3}$  J/m<sup>2</sup> として (4-3) 式から  $\sigma_e$  を求めた。結果を Table 4-2 に示す。PP/EHR51(70/30) の  $\sigma_e$  は PP の  $\sigma_e$  とほぼ同じであるが、ブレンド比率が 90/10、80/20 (PP/EHR51) の系では PP よりも大きい  $\sigma_e$  を示すことが明らかになった。

### b. 球晶組織

前節の結晶化条件では、すべての試料で明瞭な球晶組織が認められた。Fig.4-8 には、直交偏光子系 (Fig.4-8(a)-(c)) および平行偏光子系 (Fig.4-8(d)) で観測された光学顕微鏡写真を示す。PP/EHR51(70/30) では球晶内部および球晶間にも EHR のドメインは観測されていないのに対して、PP/EHR33(70/30) では EHR のドメインが PP のマトリックス中に分散していることが明らかである。このような構造は、結晶化温度とは無関係に観測される。直交偏光子系において、検光子と試料との間に 1/4 波長板を挿入すると球晶複屈折の符号を判別することができる。Table 4-3 には、PP および PP/EHR51 の球晶複屈折の結晶化温度依存性を示す。なお、PP/EHR33 では、PP の場合と同じ結果が得られている。表中の + は複屈折の符号が正の球晶組織、- は負の球晶組織であることをそれぞれ表す。また、± は絶対値の小さい正および負の複屈折を有する球晶がランダムに存在していることを表す。このような構造は "混晶 (mixed spherulite)" と呼ばれ、球晶の複屈折を平均すると 0 に近い値となる<sup>19)</sup>。Table 4-3 より、PP と PP/EHR51 とでは、球晶内のラメラの構造が異なることが示唆される。PP の単斜晶では、しばしば "クロスハッチ構造



(cross hatching)" と呼ばれる構造が形成される<sup>20-24)</sup>。クロスハッチ構造とは、Fig.4-9 に示したモデル図のように、先に成長した親ラメラ (mother lamella) の表面から子ラメラ (daughter lamella) がほぼ直角にエピタキシャル成長して形成される構造である。子ラメラが成長を開始する面としては、親ラメラの結晶端面 (折りたたみ面) とする説<sup>20,23)</sup> (図中の (a)) と結晶側面とする説<sup>21,22,24)</sup> (図中の (b)) が知られている。また、親ラメラは結晶内の分子鎖方向が球晶の半径方向と垂直であるために負の複屈折を与えるが、子ラメラは結晶内の分子鎖方向が球晶の半径方向であるために正の複屈折を与える。球晶全体の複屈折は、親ラメラと子ラメラの比率によって決定され、子ラメラの分率が約 1/3 を越えると複屈折は正の値となる。Table 4-3 に示すように、PP/EHR51 では  $T_c$  が 410 K 付近で、PP は 390 K 付近で、それぞれ複屈折の符号が変化している。また、Table 4-2 と Table 4-3 を比べると、レジーム転移は複屈折の符号変化と関係ないことがわかる。さらに、子ラメラの発生は、結晶端面における表面自由エネルギー  $\sigma_e$  には影響を受けないことも明らかになった。これらの結果より、Padden と Keith<sup>21,22)</sup>、あるいは Lottz と Wittman<sup>24)</sup> によって指摘されたように、子ラメラは親ラメラの結晶側面から成長することが示唆される。また、相溶系ブレンドにおいて子ラメラが増加する現象は、(1) PP の非晶領域に溶解している EHR の分子鎖がラメラ間の距離を増大し、分子拡散の阻害となるタイ分子の形成確率を低下させる、(2)  $T_g$  の低い EHR 分子鎖と溶解することにより PP 非晶鎖の運動性が向上する、などの理由に起因するものと推測される。

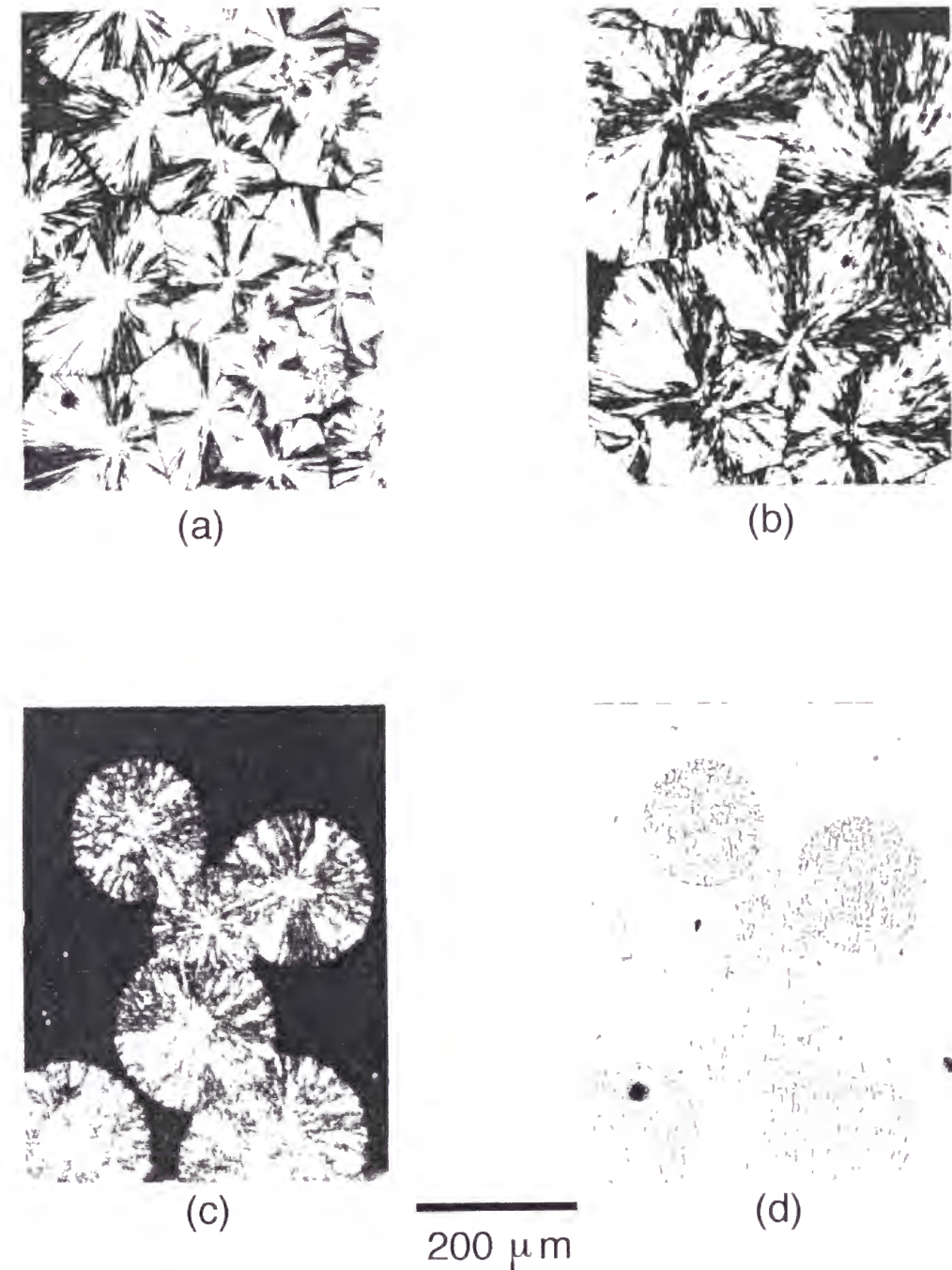


Fig.4-8 Optical micrographs of spherulites during crystallization at 403 K: (a) PP, crossed polarizers, (b) PP/EHR51 (70/30), crossed polarizers, (c) PP/EHR33 (70/30), crossed polarizers, and (d) PP/EHR33 (70/30), parallel polarizers.

Table 4-3 Sign of spherulite birefringence of PP and PP/EHR51 blends crystallized at various temperature  $T_c$ .

$T_c$ (K)	PP/EHR (w/w)			
	100/0	90/10	80/20	70/30
388	+	+	+	+
393	±	+	+	+
398	-	+	+	+
403	-	+	+	+
408	-	±	±	±
413	-	-	±	±
418	-	-	-	-

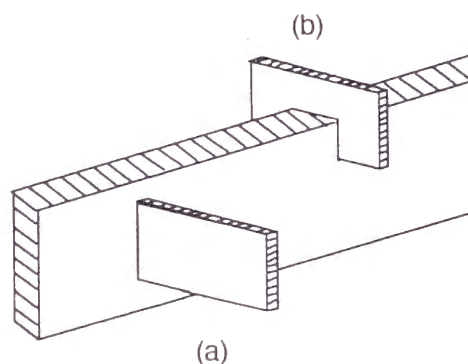


Fig.4-9 Schematic model of lamellar branching of PP. The large lamella denotes a parent lamella and small ones daughter lamellae: (a) A daughter lamella initiated on the fold surface of the parent lamella; (b) A daughter lamella on the lateral edge of the parent lamella.

#### 4.3.2 高次構造と結晶化条件との関係

##### a 動的粘弾性挙動

第2章および第3章では、熔融状態から急冷固化して得られたブレンド試験片の構造に関して述べた。本節では、結晶化温度がブレンドの固体構造に及ぼす影響を明らかにする目的で、等温結晶化によって得られた徐冷試験片の構造に関して述べる。

Fig.4-10、Fig.4-11、Fig.4-12 には、403 K で1時間等温結晶化した試験片の動的粘弾性の温度依存性を示す。図より、PP/EHR33 は240–380 K の幅広い温度範囲で同じブレンド比率のPP/EHR51 よりも高い  $E'$  を示すことが明らかである。これはEHR 分率の増加と共に顕著になる傾向がある。PP/EHR33 が高い弾性率を示すのは、高弾性率成分であるPPが連続相を形成するためと考えられる。また、200–300 K のガラス転移温度領域でPP/EHR51 の  $E''$  は二つの極大が重なったように観測された。この粘弾性挙動は、PP/EHR33 の粘弾性挙動 (PP のガラス転移とEHR のガラス転移のそれぞれの温度位置に二つの極大を示す) やPP/EHR51 を373 K で急冷して得られるフィルム試験片の粘弾性挙動 (Fig. 4-3、PP のガラス転移とEHR のガラス転移の間の温度位置に単一の極大を示す) と異なる。また、図より明らかのように、PP/EHR51 に観測される高温側の緩和極大はPPのガラス転移温度よりも低温側に現れ、低温側の緩和極大はEHR51のガラス転移温度よりも高温側に現れる。この結果は、EHR51の分子鎖とPPの非晶分子鎖が部分的に溶解していることを示唆している。このようにPP/EHR51では、結晶化条件の違いが非晶領域における分子鎖の混合状態に大きな影響を及ぼすことがわかった。一方、非相溶系ブレンドであるPP/EHR33の非晶領域の緩和挙動は、結晶化温度にほとんど依存せず、急冷によって得られた試験片とほぼ同じ粘弾性挙動を示した、また、PP/EHR51ではPP/EHR33よりも融点近傍における動的弾性率の低下が緩やかであり、結晶相が関与する $\alpha$ 緩和が高温側に観測されている。この違いはEHR分率の

高い系で顕著になる傾向がある。本結果は、相溶性の異なる EHR の添加が PP 結晶部の凝集状態にも影響を及ぼすことを示している。

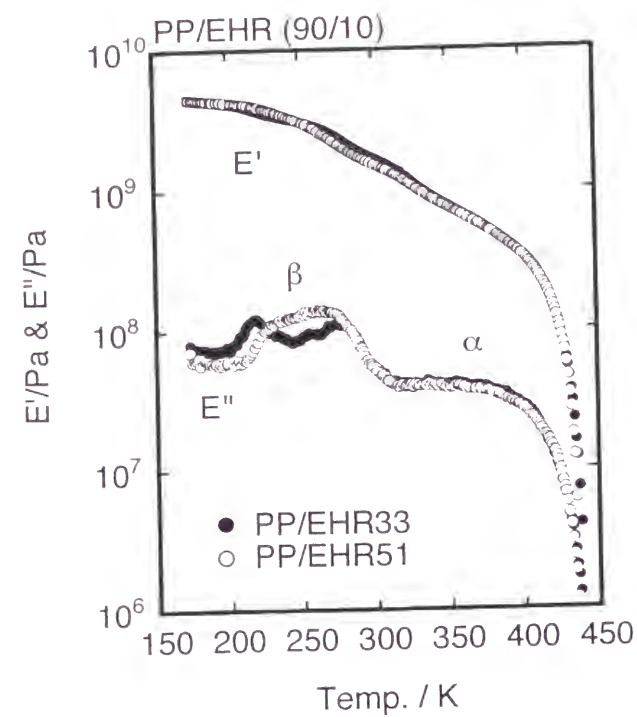


Fig. 4-10 Temperature dependence of tensile storage modulus  $E'$  and loss modulus  $E''$  for PP/EHR (90/10) crystallized at 403 K. The frequency used was 10 Hz.

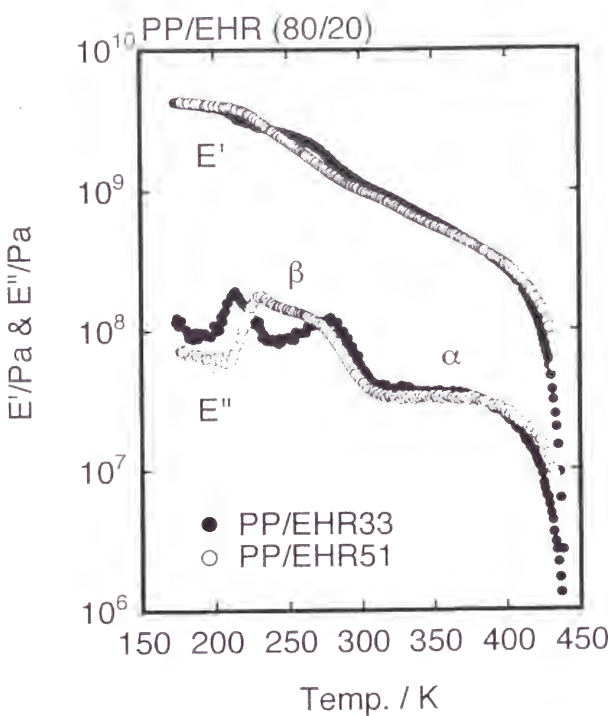


Fig.4-11 Temperature dependence of tensile storage modulus  $E'$  and loss modulus  $E''$  for PP/EHR (80/20) crystallized at 403 K. The frequency used was 10 Hz.

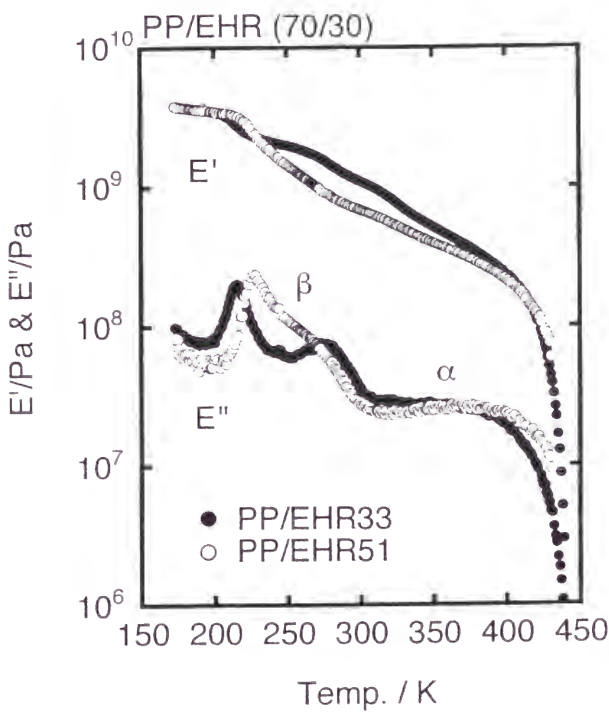


Fig.4-12 Temperature dependence of tensile storage modulus  $E'$  and loss modulus  $E''$  for PP/EHR (70/30) crystallized at 403 K. The frequency used was 10 Hz.



以上述べたように、PP と EHR とのブレンドにおける PP 結晶部の凝集状態および非晶領域の分子混合状態は、PP と EHR との相溶性に大きな影響を受ける。また、それに対応して結晶領域が関与した緩和、および非晶領域が関与した緩和が変化する。以下の節では、結晶化条件がブレンドの動力学的性質に及ぼす影響を調べることにより、ブレンド固体の高次構造を考察する。

## b. 結晶領域の構造と結晶化条件との関係

第2章でも述べたように、結晶性高分子の  $\alpha$  緩和には少なくとも二つの機構が存在する。低温側に位置する  $\alpha_1$  機構は、微結晶の回転運動や結晶粒界のすべりに起因するもので単結晶マットよりも溶融結晶化試料に顕著に観測される<sup>25-29)</sup>。また、 $\alpha_1$  機構よりも高温側に観測される  $\alpha_2$  機構は、結晶格子中の分子鎖が関与した緩和現象であり、活発な熱振動による結晶格子間の熱膨張によって生じる緩和現象であると考えられている<sup>30-33)</sup>。この  $\alpha_2$  機構は、ラメラ厚みが増加するに従って顕著になると共に高温側にシフトする。一般に、溶融体から急冷固化して得られた PP では  $\alpha_1$  機構の方が  $\alpha_2$  機構よりも支配的になることが知られている<sup>29)</sup>。

Fig.4-13 には、さまざまな結晶化温度で得られた PP の  $\tan \delta$  の温度依存性を示す。結晶化温度が低い場合には、300 - 430 K の温度域にブロードな極大が観測される。また、結晶化温度の上昇と共に  $\alpha$  緩和の温度位置は高温側にシフトしている。これは、結晶化温度の上昇にともない結晶欠陥の少ない結晶が成長し、低温側に位置する  $\alpha_1$  緩和の強度が弱くなると共に  $\alpha_2$  緩和の強度が強くなったために生じた現象であると理解することができる。また、結晶化温度が 408 K より高くなると明瞭な極大は観測されず、 $\tan \delta$  は温度と共に単調に増加する。これは  $\alpha_2$  緩和が融点近傍にシフトしたため、見かけ上、極大として観測されなくなったことによるものと考えられる。

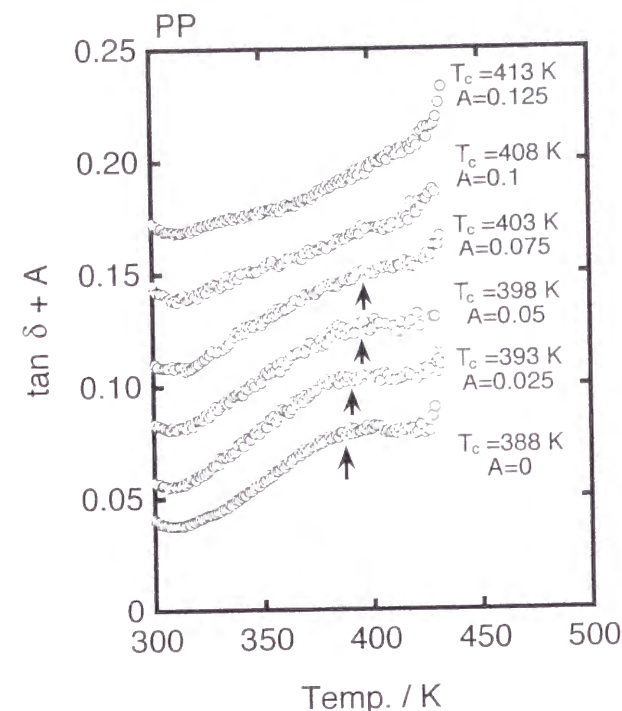


Fig.4-13 Temperature dependence of loss tangent  $\tan \delta$  around  $\alpha$  relaxation process for PP films crystallized at various temperatures. The frequency used was 10 Hz.

403 K で結晶化した PP、PP/EHR33 の  $\tan \delta$  の温度依存性を Fig.4-14 に示す。図にはブレンド比率の異なる試料の結果もまとめて示してある。 $\alpha$  緩和領域における PP/EHR33 の  $\tan \delta$  の挙動は PP のそれとほとんど変わらない。これは、EHR33 の分子鎖が PP の結晶化にほとんど影響を及ぼさないことを反映したものであり、4.3.1 節で述べた結晶化挙動の実験結果と対応している。一方、Fig.4-15 に示すように、PP/EHR51 では EHR51 の分率が増加すると共に  $\alpha$  緩和が高温側にシフトしている。これは Fig.4-13 で観測された現象、すなわち、PP において結晶化温度を上げた際に観測された現象、とよく似ている。前節で述べたように、融点近傍で結晶化する場合、EHR51 の添加により PP の結晶成長速度は低下する。その結果、欠陥の少ない結晶が生成し、上述の現象が生じたものと考えられる。

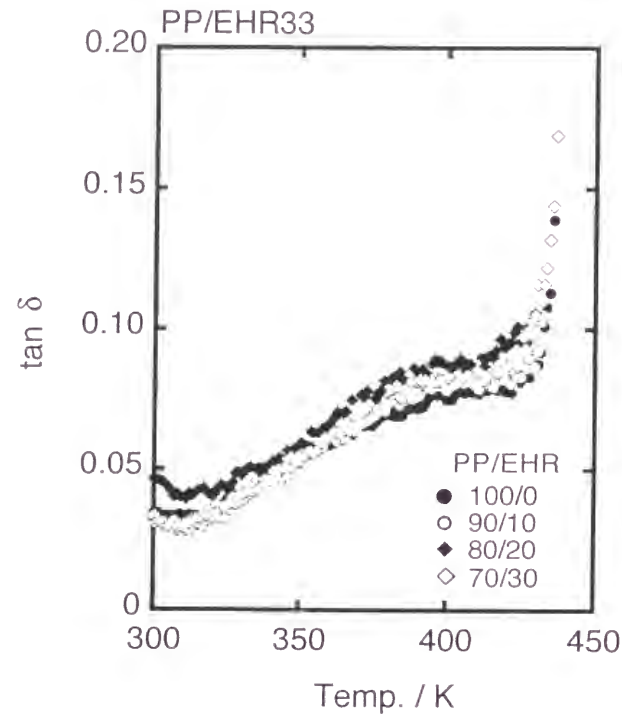


Fig.4-14 Temperature dependence of loss tangent  $\tan \delta$  around  $\alpha$  relaxation process for PP/EHR33 films crystallized at 403 K. The frequency used was 10 Hz.

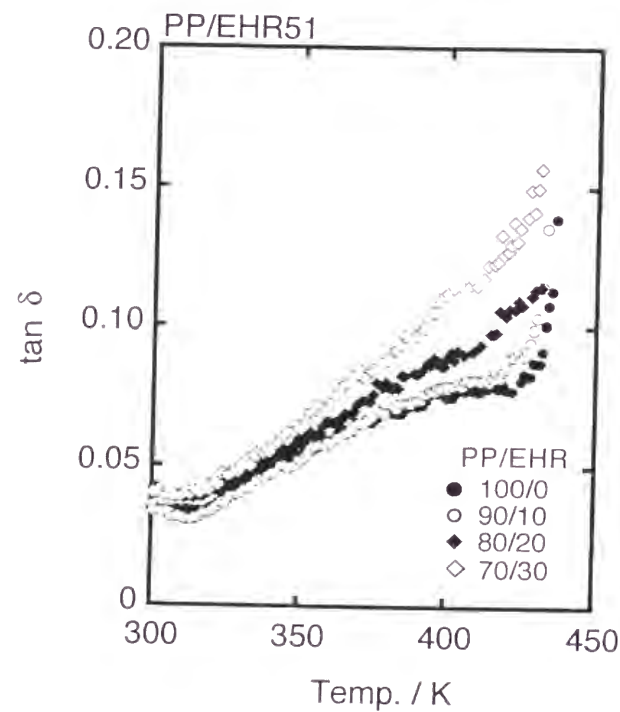


Fig.4-15 Temperature dependence of loss tangent  $\tan \delta$  around  $\alpha$  relaxation process for PP/EHR51 films crystallized at 403 K. The frequency used was 10 Hz.

### c. 非晶領域の構造と結晶化条件との関係

403 K で等温結晶化した PP/EHR51 の  $E''$  の温度依存性を Fig.4-16 に示す。図には比較のため、PP および EHR51 の結果も示してある。ブレンド試料には、EHR51 のガラス転移温度 222 K から PP のガラス転移温度 278 K の温度域でブロードな二つの緩和が観測されている。また、EHR51 の分率が増加すると共に高温側の緩和が弱くなり、低温側の緩和が顕著になっていることがわかる。本結果より、低温側の緩和は EHR51 に富んだ領域の  $T_g$  に対応し、高温側の緩和は PP に富んだ領域の  $T_g$  に対応することが示唆された。

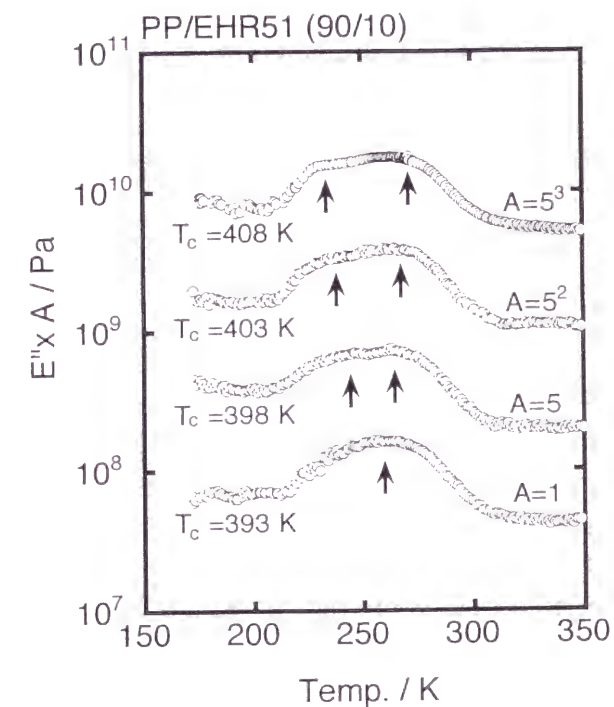


Fig.4-16 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  around glass transition temperatures for PP, EHR51, and their blends crystallized at 403 K. Numerals denote the blend composition (PP/EHR51). The frequency used was 10 Hz.

Fig.4-17 にはさまざまな温度で結晶化した PP/EHR51 (90/10) の  $E''$  の温度依存性を示す。図より、393 K で等温結晶化した PP/EHR51 (90/10) では単一の極大が観測されているのに対して、393 K より高い温度で等温結晶化した試験片では二つの

極大が観測されていることがわかる。Fig.4-18 には PP/EHR51 (80/20) の結果を示す。Fig.4-17 と同様に、結晶化温度の上昇と共に二つの極大に分かれていくことがわかる。また、PP/EHR51 (90/10) に比べて二つの極大が明瞭に観測されている。このように、PP/EHR51 では結晶化温度やブレンドの比率が非晶領域における分子鎖の混合状態に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

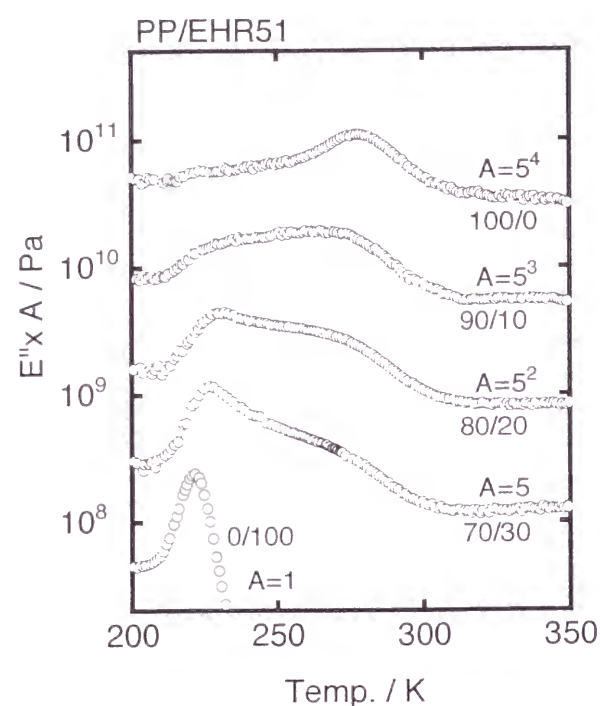


Fig.4-17 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  around glass transition temperatures for PP/EHR51 (90/10) crystallized at various temperatures. The frequency used was 10 Hz.

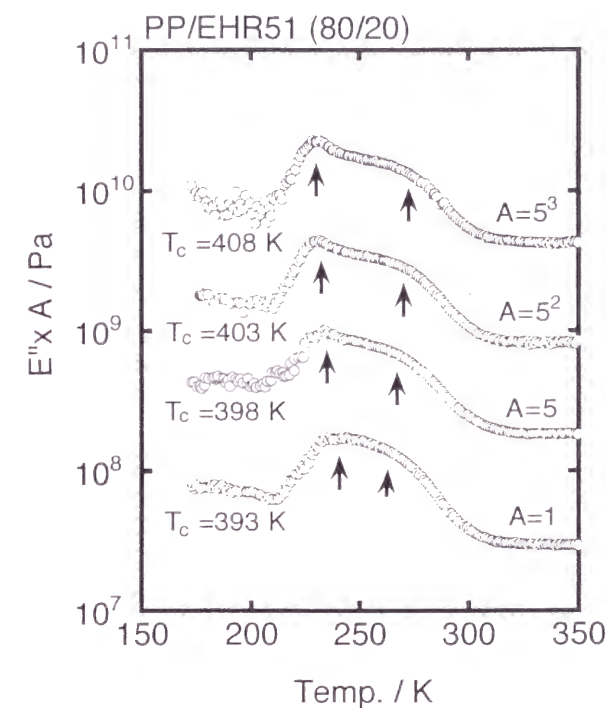


Fig.4-18 Temperature dependence of tensile loss modulus  $E''$  around glass transition temperatures for PP/EHR51 (80/20) crystallized at various temperatures. The frequency used was 10 Hz.

熔融状態で相溶した結晶性高分子と非晶性高分子とのブレンドの結晶化後の混合状態について、Stein ら<sup>34)</sup>は分子鎖の拡散と結晶成長速度の観点から考察を行っている。彼らは、結晶成長速度と拡散速度の比として定義される長さの次元をもつパラメター  $\delta_{KP}$  を Keith と Padden が提案した方法<sup>35)</sup>に従って導入し、結晶化後の分子混合状態を考察した。

$$\delta_{KP} = \frac{D_z}{G} \quad (4-5)$$

ここで  $\delta_{KP}$  は非晶成分が結晶から排除される距離に相当する。また、 $D_z$  は非晶成分の  $z$  平均拡散係数であり、 $G$  は球晶の線成長速度である。

本節では PP/EHR51 の動的粘弾性挙動を長周期  $L_p$  およびパラメター  $\delta_{KP}$  を比較することにより、各結晶化条件での PP/EHR51 の非晶領域の分子混合状態を考察する。



(4-5) 式における拡散係数  $D_z$  は管モデル<sup>36)</sup> を用いて以下の式で与えられる。

$$D_z = \frac{L_e^2}{\pi^2 \tau_1} \quad (4-6)$$

ただし

$$L_e = N_e a_e \quad (4-7)$$

$\tau_1$  はレプテーション時間、 $N_e$  はからみ合い点の数、 $a_e$  はからみ合い点間の距離である。PP と EHR51 は熔融状態で完全に相溶し、かつ特殊な相互作用が存在していないことを考慮すると、 $N_e^2$ 、 $a_e^2$  はそれぞれ次の式で近似的に表すことができる。

$$N_e^2 = \phi_{PP} \frac{M_{w(PP)} M_{z(PP)}}{M_{e(PP)}^2} + \phi_{EHR} \frac{M_{w(EHR)} M_{z(EHR)}}{M_{e(EHR)}^2} \quad (4-8)$$

$$a_e^2 = \phi_{PP} \langle R^2 \rangle_{PP-M_e} + \phi_{EHR} \langle R^2 \rangle_{EHR-M_e} \quad (4-9)$$

ここで、 $\phi_i$  は体積分率、 $M_{wi}$ 、 $M_{zi}$  は重量およびz平均分子量、 $M_{ei}$  はからみ合い点間分子量、 $\langle R^2 \rangle_{i-M_e}$  はからみ合い点間の距離の二乗平均を表す。また、添え字の  $i$  は  $i$  成分の特性値であることを表す。PP の  $M_e$  は  $4.7 \times 10^3$  とし<sup>37)</sup>、EHR51 の  $M_e$  は前章で求めた  $1.0 \times 10^4$  として  $D_z$  を計算した。さらに、 $\langle R^2 \rangle_{i-M_e}$  は BIOSM社の Discover<sup>®</sup> を用いて RIS モードで計算して得られた値を用いた。また、 $G$  と  $\tau_1$  に関しては、前節で述べた実験値を用いた。

長周期  $L_p$  は完全結晶と非晶の二つの領域から構成されると仮定し、ラメラ厚み  $l_c$  と体積結晶化度  $\chi_v$  から以下の式に従って算出した。

$$L_p = \frac{l_c}{\chi_v} \quad (4-10)$$

ここで、 $l_c$  は実測の結晶融点  $T_m$  より (4-11) 式<sup>38)</sup> を用いて、また、 $\chi_v$  は実測の融解熱量  $\Delta h_F$  より (4-12) 式を用いて決定した。

$$l_c = \frac{2\sigma_e}{\Delta h_{F(PP)}} \left( \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m} \right) \quad (4-11)$$

$$\chi_v = \frac{\rho_{blend}}{\rho_{cry}} \frac{\Delta h_F}{\Delta h_{F(PP)}} \quad (4-12)$$

ここで  $\rho_{blend}$  はブレンドの密度、 $\rho_{cry}$  は PP 結晶領域の密度<sup>31)</sup> ( $936 \text{ kg/m}^3$ ) をそれぞれ表す。前節と同様に、ブレンドの  $T_m^0$  は PP と同じ値とした。また、 $\sigma_e$  は Table 4-2 の値を用いた。

このようにして求めた  $L_p$  と  $\delta_{KP}$  を Table 4-4 に示す。また、 $L_p$  と  $\delta_{KP}$  の結晶化温度依存性を Fig.4-19 に示す。結晶化温度の上昇と共に  $\delta_{KP}$  は急激に増加するのに対して、 $L_p$  はほとんど変化していない。すなわち、低温で結晶化した場合には、 $\delta_{KP}$  の値が小さく、EHR の分子鎖が PP のラメラ間に取り残されるため、単一の緩和極大が PP と EHR の緩和極大の間の温度に現れる。一方、結晶化温度が高い場合や EHR 分率が高いブレンドでは、 $\delta_{KP}$  の値が大きく、結晶化する PP から EHR の分子鎖が排除される割合が高くなるため、二つの緩和極大が観測されるようになる。このように考えることにより、動的粘弾性の実験結果を説明することができる。

Table 4-4 Comparison of characteristic length  $\delta_{KP}$  and long period  $L_P$  for PP/EHR51 blends.

PP/EHR (w/w)		$T_c$ (K)			
		393	398	403	408
90/10	$\delta_{KP}$ (nm)	1.3	3.8	13	35
	$L_P$ (nm)	17	17	17	19
80/20	$\delta_{KP}$ (nm)	1.6	4.6	15	38
	$L_P$ (nm)	18	18	18	20
70/30	$\delta_{KP}$ (nm)	2.5	6.8	21	51
	$L_P$ (nm)	19	19	19	21

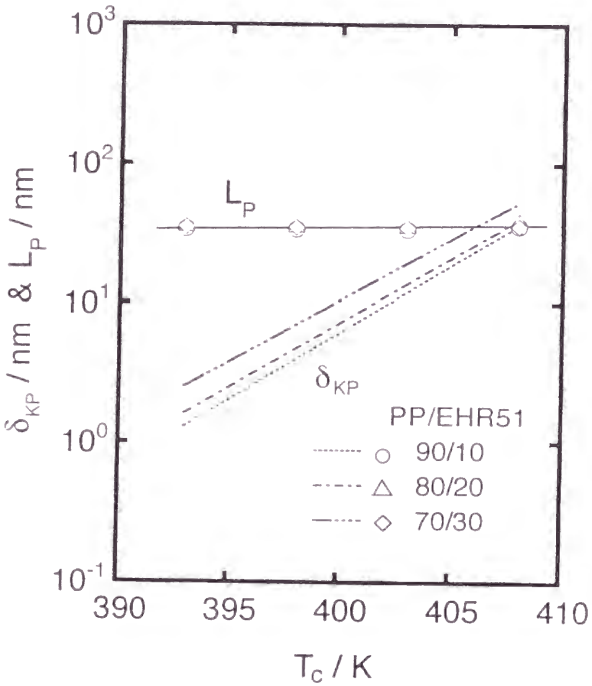


Fig.4-19 Crystallization temperature dependence of characteristic length  $\delta_{KP}$  and long period  $L_P$  for PP/EHR51 blends.

4.4 結 論

溶融状態における相溶性が異なる二種のポリプロピレン／エチレン-1-ヘキセン共重合体ブレンドを用いて、等温結晶化挙動、さらには、結晶化条件が固体の高次構造に及ぼす影響を調べ、以下に記す知見を得た。

(1) 球晶の線成長速度は、溶融状態におけるポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体との相溶性に強く依存する。相溶系ブレンドでは、エチレン-1-ヘキセン共重合体のブレンド量が増加するにつれて球晶の線成長速度は低下する。一方、非相溶系ブレンドの球晶成長速度は、ポリプロピレンの成長速度と同じである。

(2) 高分子とその希釈剤から成るブレンドに適用される結晶成長機構の解析手法を本研究の相溶系ブレンドに適用し、結晶ラメラの表面自由エネルギーを見積った。それによると、結晶折りたたみ面の表面自由エネルギーは、エチレン-1-ヘキセン共重合体をブレンドすることにより低下することが明らかになった。

(3) 相溶系ブレンドでは、ポリプロピレンや非相溶系ブレンドよりも子ラメラが生成しやすいことが明らかになった。なお、結晶表面の自由エネルギーを考慮することにより、子ラメラは親ラメラの側面から生じていることが示唆された。

(4) 相溶系ブレンドを融点近傍で結晶化すると欠陥の少ない結晶構造が得られることが明らかになった。これは、エチレン-1-ヘキセン共重合体をブレンドすることにより徐冷と同じ効果が生じるためであると推測される。

(5) ブレンド固体の非晶領域における分子鎖混合状態は、結晶化条件に大きな影響を受けることが示唆された。急冷によって得られたブレンド固体では、結晶化できない成分であるエチレン-1-ヘキセン共重合体の分子鎖がポリプロピレンのラメラ間にポリプロピレンの非晶分子鎖と共に存在する。しかしながら、結晶成長速度が遅く、エチレン-1-ヘキセン共重合体の分子鎖が長周期以上の距離を拡散するのに十分な時間がある場合には、非晶領域にポリプロピレンに富んだ領域とエチレン-1-ヘキセン共重合体に富んだ領域が出現する。この非晶領域における分子鎖混合

状態の変化は、エチレン-1-ヘキセン共重合体分子鎖の拡散速度とポリプロピレンの結晶成長速度との兼ね合いによって決定されることが示唆された。

## 参考文献

- 1) A. V. Tobolsky and K. Murakami, *J. Polym. Sci.*, **40**, 443 (1959).
- 2) D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 70 (1949).
- 3) J. D. Hoffman, *SPE Trans.*, **4**, 315 (1964).
- 4) P. J. Flory, "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, New York (1953).
- 5) T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
- 6) J. D. Hoffman, G. T. Davis, and J. I. Lauritzen Jr., in "*Treatise on Solid State Chemistry*", Vol. 3, Ed. N. B. Hannay, Plenum Press, New York, Chap. 7, (1976).
- 7) J. D. Hoffman, *Polymer*, **24**, 3 (1983).
- 8) J. Boon and J. M. Azcue, *J. Polym. Sci., A-2*, **6**, 885 (1968).
- 9) W. R. Krigbaum and I. Uematsu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **3**, 767 (1965).
- 10) R. J. Samuels, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1417 (1975).
- 11) R. L. Miller and E. G. Seeley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2297 (1982).
- 12) K. Mezghani, R. A. Campbell, and P. J. Phillips, *Macromolecules*, **27**, 997 (1994).
- 13) J. D. Hoffman, *Polymer*, **23**, 656 (1982).
- 14) N. Okui, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1623 (1990).
- 15) E. J. Clark and J. D. Hoffman, *Macromolecules*, **17**, 878 (1984).
- 16) G. Natta and P. Corradini, *Nuovo Cimento Supple.*, **15**, 9 (1960).
- 17) B. Wunderlich, "*Macromolecular Physics*", Academic Press, New York (1973).



- 18) L. Mandelkern, "*Crystallization of Polymers*", McGraw-Hill, New York (1964).
- 19) F. J. Padden Jr. and H. D. Keith, *J. Appl. Phys.*, **30**, 14 (1959).
- 20) F. J. Khoury, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **70A**, 29 (1966).
- 21) F. J. Padden Jr. and H. D. Keith, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4013 (1966).
- 22) F. J. Padden Jr. and H. D. Keith, *J. Appl. Phys.*, **44**, 1217 (1973).
- 23) D. R. Norton and A. Kellar, *Polymer*, **26**, 704 (1985).
- 24) B. Lotz and J. C. Wittmann, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1541 (1986).
- 25) Y. Wada and K. Tsuge, *J. Appl. Phys., Japan*, **1**, 64 (1962).
- 26) N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, "*Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*", Wiley and Sons, London (1967).
- 27) A. Tanaka, E. P. Chang, B. Delf, I. Kimura, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **9**, 391 (1974).
- 28) T. Kajiyama, T. Okada, and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B9**, 391 (1974).
- 29) H. Kawai, T. Hashimoto, S. Suehiro, and K. Fujita, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 361 (1984).
- 30) K. Okano, *J. Polym. Sci., Part C*, **15**, 95 (1966).
- 31) R. Hayakawa and Y. Wada, *Rep. Prog. Polym. Phys., Japan*, **11**, 215 (1968).
- 32) H. G. Olf and A. Peterlin, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 753 (1970).
- 33) K. Inohara, K. Imada, and M. Takayanagi, *Polym. J.*, **4**, 232 (1973).
- 34) R. S. Stein, F. B. Khambatta, F. P. Warner, T. R. Russell, A. Escala, and E. Balizer, *J. Polym. Sci., Polym. Symposium*, **63**, 313 (1978).
- 35) H. D. Keith and F. J. Padden Jr., *J. Appl. Phys.*, **35**, 1270 (1975).
- 36) M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **74**, 1789, 1802, 1818 (1978).
- 37) D. L. Plazek and D. J. Plazek, *Macromolecules*, **16**, 1469 (1983).
- 38) J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **66A**, 13 (1962).
- 39) G. Natta and P. Corradini, *Nuovo Cimento Supple.*, **15**, 40 (1960).

## 第 5 章 ポリプロピレン/エチレン- $\alpha$ -オレフィン 共重合体ブレンドの力学的性質

### 5.1 緒 言

第 1 章において述べたように、現在、工業的に使用されているポリプロピレン系ブレンドは、いずれも非相溶系ブレンドである。また、第 2 章で述べたように、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル%を越えるエチレン-1-ブテン共重合体およびエチレン-1-ヘキセン共重合体は、ポリプロピレンの非晶鎖と相溶する。ポリプロピレンの非晶領域にゴム状高分子が溶解したポリプロピレン系ブレンドはこれまでに知られていないことから、その力学的性質は極めて興味深い。特に、非相溶系ブレンドとの違いを明らかにすることは、学術的見地からのみならず工業的見地からも重要である。そこで、本章と第 6 章では、非晶領域が相溶したブレンドの力学的性質を非相溶系ブレンドと比較して明らかにする。

高分子物質の構造を解析する手法は数多く知られているが、複屈折、光散乱、X 線回折、赤外二色性など広義の光学量の測定は、極めて有力な解析手法として古くから用いられている。これらの光学量の測定とレオロジー測定とを同時に行い、変形過程における構造変化を調べる方法は、流動光学的手法 (rheo-optical method) と呼ばれ、1950 年頃からさまざまな高分子材料の変形機構を解明するために用いられてきた<sup>1-9)</sup>。流動光学的手法では、目的に応じた光学系を選択することによって特定の分子鎖や高次構造の変形過程を観測することができる。そのため、結晶性高分子固体やポリマーブレンドなどのように、複雑な構造を形成している材料の解析に

は好んで用いられている。

小野木ら<sup>2,7)</sup>は、ポリプロピレンの動的複屈折および引張-赤外二色比の同時測定を行い、変形の初期では球晶が全体として延伸方向に変形し、その形が球形から細長い楕円形に変わることを明らかにした。球晶全体の変形は弾性的であり、外力を取り除くと瞬時に元の形状に戻る。球晶全体の変形により、球晶を構成するラメラが延伸方向に配向する。分子鎖軸はラメラ軸にほぼ垂直なので、結晶内の分子鎖は延伸方向と垂直方向に配向することになる。さらに延伸が進み、応力の極大点を過ぎると微結晶の回転、折りたたみ鎖の解きほぐれなどにより分子鎖は延伸方向に配向する。

Wool ら<sup>5,6)</sup>、田代ら<sup>8,9)</sup>は、延伸過程におけるラマンスペクトルや赤外スペクトルの吸収帯の波数シフトを測定することにより、局所的な分子鎖の変形を詳しく解析した。彼らは波数シフトから原子間の結合力とそのポテンシャル関数の非調和性を見積っている。それによると、原子間ポテンシャルの非調和性の度合いの指標となるグリューナイズン定数 (Grüneisen constant)<sup>10)</sup>  $\gamma_G$  は、応力の増分  $\Delta\sigma$ 、吸収帯の波数  $w_n$  およびそのシフト量  $\Delta w_n$  より、

$$\Delta w_n = \frac{w_n}{K_B} \gamma_G \Delta\sigma \quad (5-1)$$

で与えられる。ここで、 $K_B$  は体積弾性率である。

光学的測定のみならず、超音波を利用した測定からも高分子固体の構造に関する知見が得られる。超音波による高分子固体の構造解析が行われたのは 1950 年代に遡る。研究当初は、音波の吸収と音速を測定することによって、さまざまな高分子物質の動力学的性質が調べられた<sup>11-13)</sup>。その後、Patrick ら<sup>14-16)</sup>により分子配向や結晶化度、さらには延伸によって生じたボイドの定量が行われた。また、田中、新田ら<sup>17-19)</sup>は、変形過程における超音波特性と応力との同時測定を行い、結晶性高分子固体の変形機構に関する研究を行った。それによると、ラメラ、微結晶、非晶分子

鎖の配向は超音波の伝播を高めるのに対して、微視的な欠陥やマイクロボイドの生成は超音波を散乱し、伝播を阻害することが明らかになった。このように、変形過程の超音波特性を調べることにより、配向および欠陥の生成という二つの機構に関する知見が得られる。

流動光学的手法では、適切な光学量を用いることにより特定の構造の配向や緩和に関する情報が得られる。そのため、力学的性質を構造変化と関連づけて考察するうえで極めて有力な手法となる。しかしながら、用いる光学系に対して試料が透明であることが必要であると共に、ボイドや欠陥に対して光学量は比較的鈍感であるという欠点もある。光学的測定とは対照的に、超音波による測定では光学的な透明性を必要とせず、また、ボイドや欠陥などが容易に検出される。すなわち、流動光学的手法に加え、超音波を利用した構造解析を併用することにより、変形機構に関する詳細な知見を得ることが期待できる。

## 5.2 実 験

### 5.2.1 試 料

本章の研究には、ポリプロピレン (PP)、および二種のゴム状エチレン-1-ヘキセン共重合体 (EHR) を用いた。いずれも第 4 章で用いた試料と同じであるので分子特性などの説明は省略する。また、第 4 章の場合と同じ方法で PP と EHR とのブレンドを行った。得られたブレンド試料を 473 K にて圧縮成形し、273 K で急冷した。その後、373 K にて 5 時間熱処理を行って測定に用いた。測定に用いた試験片の特性を Table 5-1 に示す。Table 5-1 に示したガラス転移温度  $T_g$  は DSC 測定により見積られた値、球晶半径  $R_s$  は Stein-Rhodes の方法<sup>20)</sup> に従って小角光散乱測定により見積られた値である。その他の特性値の評価方法に関しては、第 2 章で述べたのでここでは省略する。

Table 5-1 Glass transition temperature  $T_g$ , melting point  $T_m$ , heat of fusion  $\Delta h_f$ , density  $\rho$ , long period  $L_p$ , and radius of spherulites  $R_s$  for PP, EHR, and their blends.

	$T_g$ (K)	$T_m$ (K)	$\Delta h_f$ (J/g)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$L_p$ (nm)	$R_s$ ( $\mu$ m)
PP	282	438.4	120	908.6	17.7	7.2
PP/EHR51						
90/10	266	438.0	117	903.2	18.8	8.1
70/30	246	437.2	95	894.7	20.5	5.2
0/100	215	-	0	857.4	-	-
PP/EHR30						
90/10	206, 282	438.0	113	900.8	17.3	7.9
70/30	206, 282	438.4	91	890.5	18.4	7.9
0/100	206	-	0	855.5	-	-

ブレンド試験片の相構造に関しては、第 4 章にて既に述べている。それによると、PP/EHR33 は非相溶系ブレンド、PP/EHR51 は EHR 分子鎖が PP の非晶領域に溶解した相溶系ブレンドである。なお、Table 5-1 に示したように、結晶融点  $T_m$ 、結晶融解熱量  $\Delta h_f$ 、球晶半径  $R_s$  は、PP/EHR51 と PP/EHR33 との間で大きな違いが認められなかった。また、表には示していないが、PP およびブレンドの結晶形態はすべて単斜晶であり、その他の結晶形態は観測されなかった。

### 5.2.2 測 定

応力-ひずみ曲線の測定には、一軸引張試験機 (島津製作所製、島津オートグラフ AGS-5kND) を用いた。厚み 0.2 mm の板をゲージ長 10 mm のダンベル形状に打ち抜いて試験片とした。引張速度は 5 mm/min である。また、測定温度は 233、243、253、273、298、323、353 K である。チャック間距離の増加量をゲージ長で除してひずみとし、荷重を初期の断面積で除して応力とした。



延伸過程における光学特性および音響特性の測定には、恒温槽を備えた小型引張試験機を用いた。延伸中においても常に試験片の中心に光を入射させる目的で、両側のチャックが等速で逆方向に移動するように試験機を設計した。また、小型引張試験機を使用する際にはチャック間の最大可動距離が短いため、ゲージ長が2 mmの小型ダンベルを試験片として用いた。ダンベルの平行部分の両端に標点を書き込み、標点間距離の変化をCCDカメラを用いて記録してひずみを見積った。

延伸過程における白化 (stress-whitening) の様子は、試験片を透過するレーザー光の強度変化を測定することにより調べた。延伸機を光散乱測定用の光学系 (IST Planning 製、SALS-100S) に備え付け、波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを Fig.5-1 に示すように試験片と垂直方向に入射し、その透過強度を光電子増倍管によって検出した。測定温度は 298、313、333、353 K である。

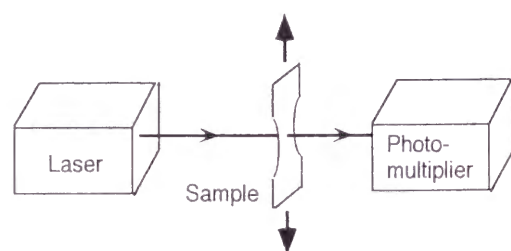


Fig.5-1 Schema of the experimental setup for stress-whitening measurement.

さらに、白化挙動を詳しく調べる目的で、電子顕微鏡を用いてネッキング帯内部の構造観察を行った。ネッキング帯を延伸方向に沿って切断し、その切断面を金蒸着した後、走査電子顕微鏡 (明石製作所製、明石走査電顕 SIGMA-II) による観察を行った。また、ネッキング帯から切り出した超薄切片をルテニウム酸にて染色し、透過電子顕微鏡による観察を行った。

延伸過程における赤外スペクトルの測定は、上述の光学系の代わりにフーリエ変

換赤外分光機 (日本分光製、FT-IR 500) を引張試験機に備えて行った。測定温度は 298 K である。赤外スペクトルを測定することにより、原子間のポテンシャル関数の非調和性および PP 分子鎖の配向挙動に関する知見が得られる。原子間のポテンシャル関数の非調和性は、変形過程における赤外吸収スペクトルの波数シフトから見積られる。本研究では、PP 主鎖骨格の C-C 伸縮運動に起因する  $1168\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯の波数シフトを測定した。この吸収帯は、変形に伴う波数シフトが最も顕著に観測される吸収帯の一つとして知られている<sup>5,6)</sup>。また、PP 分子鎖の配向挙動は、偏光赤外の吸光度から求められる。なお、偏光赤外は、試料と光源との間に偏光板を挿入することによって得られる。偏光の電気ベクトルが試験片の伸長方向に平行な偏光赤外に対する試料の吸光度を  $A_{b\parallel}$ 、垂直な偏光赤外に対する吸光度を  $A_{b\perp}$  の記号で表す。 $A_{b\parallel}$ 、 $A_{b\perp}$  の測定に同じ厚みの試験片を用いると、赤外二色比 (infra-red dichroic ratio)  $D$  は  $A_{b\parallel} / A_{b\perp}$  で表される。赤外二色比がわかると、以下の式より配向関数 (orientation function)  $F$  を求めることができる<sup>3,7)</sup>。

$$F = c \frac{D - 1}{D + 2} \quad (5-2)$$

ここで  $c$  は定数であり、吸収帯の遷移モーメントの方向が分子鎖軸と一致する場合には 1 となる。

二色比の測定には、 $\text{CH}_3$  横ゆれ、 $\text{CH}_2\text{CH}$  横ゆれ混合振動である  $998\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯と C-C 骨格振動である  $973\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯を用いた<sup>4,9,21,22)</sup>。共に遷移モーメントの方向が分子鎖軸方向の平行バンドであり、(5-2) 式の  $c$  は 1 に近い値となる。また、 $998\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯は結晶相に起因する吸収帯であることが知られている。したがって、この吸収帯の二色比から計算された配向関数が増加するほど、結晶部分の分子軸が延伸方向に向けて配向していることになる。また、 $973\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯は、結晶、非晶を問わず観測され、さらに熔融状態においても観測される。すなわち、両吸収帯から見積られた二つの配向関数の差は、非晶鎖と結晶鎖の配向の違いを反

映すると考えてよい。

さらに本研究では、流動光学的測定に加え、微視的欠陥やマイクロボイドの生成などに代表される塑性変形の発現に関する知見を得る目的で、変形過程における超音波特性の変化も測定した。測定装置の模式図を Fig.5-2 に示す。測定には二つのセラミックス製圧電トランスデューサーを超音波の励振と検出に用いた。超音波端子の特性周波数は 300 kHz、端子の直径は 5 mm である。一方の端子を試験片の表面に密着し、パルサーレシーバーから発せられた電気信号を超音波パルスに変換する。超音波パルスは試料を延伸方向と同じ方向に伝播した後、もう一方の端子で再び電気信号に変換される。電気信号は、増幅機、パルサーレシーバーを経てオシロスコープに伝達され、コンピューターにて記憶される。

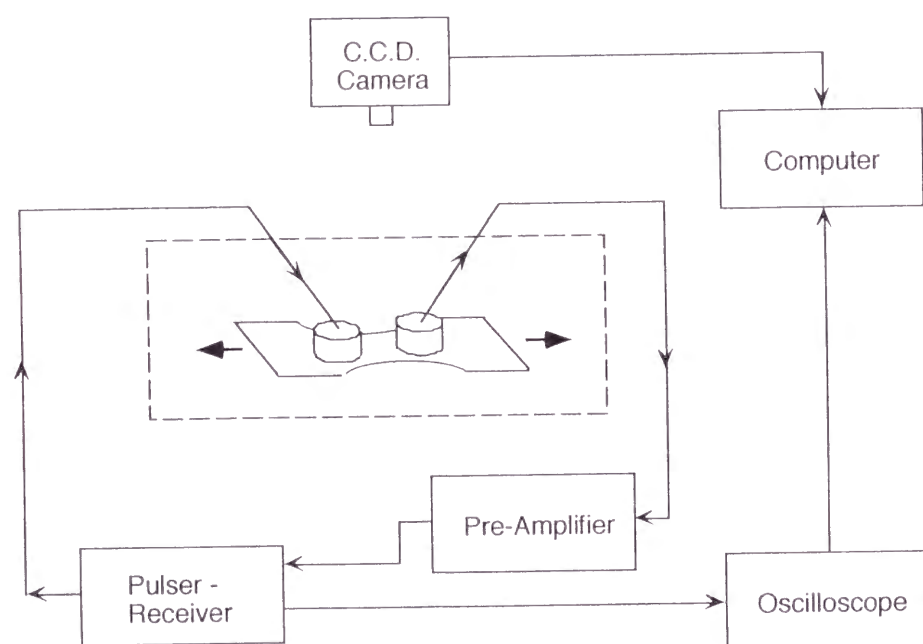


Fig.5-2 Block diagram of the apparatus for simultaneous measurements of stress-strain behavior and ultrasonic properties.

Fig.5-3 には、試験片を通過した後の超音波パルスの一例を示す。変形が与えられていない場合には、超音波パルスの伝播速度 (ultrasonic velocity)  $v$  は、超音波パルスが試験片を伝播する時間  $\Delta t$  と伝播距離  $L$  から (5-3) 式を用いて、また、減衰係数 (attenuation coefficient)  $\alpha$  は、伝播距離と超音波の振幅  $A_m$  から (5-4) 式を用いてそれぞれ求めた。

$$v = \frac{L}{\Delta t} \quad (5-3)$$

$$\alpha = \frac{1}{L} \ln \frac{A_{m0}}{A_m} \quad (5-4)$$

ただし、 $A_{m0}$  は  $L = 0$  における振幅である。

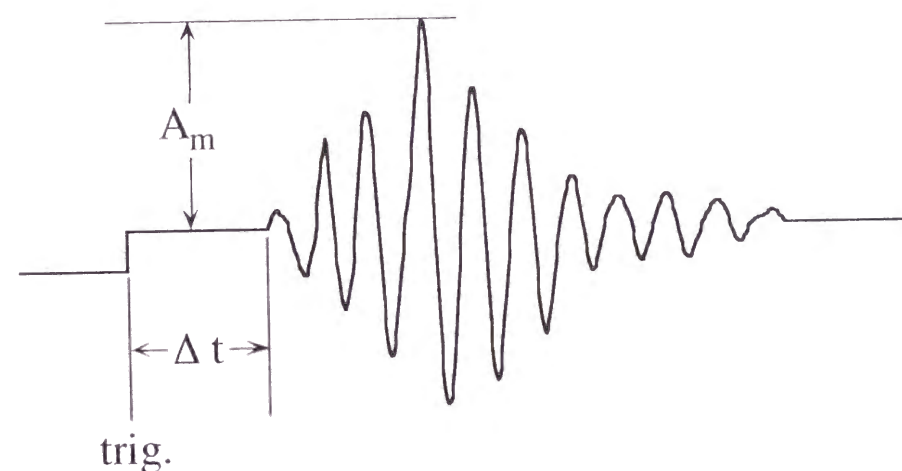


Fig.5-3 Typical ultrasonic wave after passing through the sample.  $\Delta t$  indicates the traveling time and  $A_m$  the amplitude of the wave.

また、ひずみ  $\gamma$  における超音波速度  $v(\gamma)$  は (5-5) 式から、減衰係数  $\alpha(\gamma)$  は (5-6) 式からそれぞれ計算することができる<sup>19)</sup>。

$$v(\gamma) = \frac{L_0(1+\gamma)}{\Delta t(\gamma)} \quad (5-5)$$

$$\alpha(\gamma) = \frac{\alpha_0}{1+\gamma} + \frac{1}{L_0(1+\gamma)} \ln \frac{A_m(0)}{A_m(\gamma)} \quad (5-6)$$

なお、超音波端子間の距離は CCD カメラを用いて逐次記録した。試験片の形状、引張速度などは、流動光学的測定に用いた条件とまったく同一である。測定温度は 298、313、333、353 K である。また、これとは別途、250 - 353 K の温度範囲を 2 K/min で昇温しながら、超音波速度および減衰係数を測定した。なお、減衰係数の温度依存性は以下の式<sup>19)</sup>を用いて計算した。

$$\alpha(T) = \alpha(T_s) + \frac{1}{L} \ln \frac{A_m(T_s)}{A_m(T)} \quad (5-7)$$

ここで  $\alpha(T_s)$ 、 $A_m(T_s)$  は、基準とした温度  $T_s$  における減衰係数、超音波の振幅をそれぞれ表す。

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 応力-ひずみ曲線

Fig.5-4 に 298 K における応力-ひずみ曲線を示す。いずれの試料においても、応力は極大を示した後に一旦低下し (load drop)、ひずみが 1 から 3 程度の領域ではほぼ一定の値を示す。その後、再びひずみ硬化 (strain hardening) が生じ、やがて破断に至る。また、応力の極大点を越えるとすべての試料でネッキング帯 (necking、くびれ) の形成が確認された。ネッキング帯は、ひずみの増加と共に試験片全体に広がるが、このひずみ領域 ( $1 < \gamma < 3$ ) では応力がほぼ一定の値を示す。また、相溶系ブレンドではその応力値が低い。高柳ら<sup>23)</sup>によると、ネッキング帯が試験片全体に広がるひずみ領域での応力値は、タイ分子分率が高いほど高くなる。相溶系ブレ

ンドでは、PP の結晶ラメラ間に EHR の分子鎖が溶解しているためにラメラ間距離が大きく、タイ分子分率は PP の場合よりも低下する。その結果、 $1 < \gamma < 3$  のひずみ領域において、相溶系ブレンドの応力の方が PP の応力よりも小さくなったものと考えられる。また、Fig.5-4 より、相溶系ブレンドの破断応力は、同じブレンド比率の非相溶系ブレンドの破断応力よりも低いことがわかる。ただし、破断点の伸びはすべての試料でほとんど同じである。なお、破断前のひずみ硬化領域では、すべての試料において PP の再結晶化が生じていると予想される<sup>24,25)</sup>。

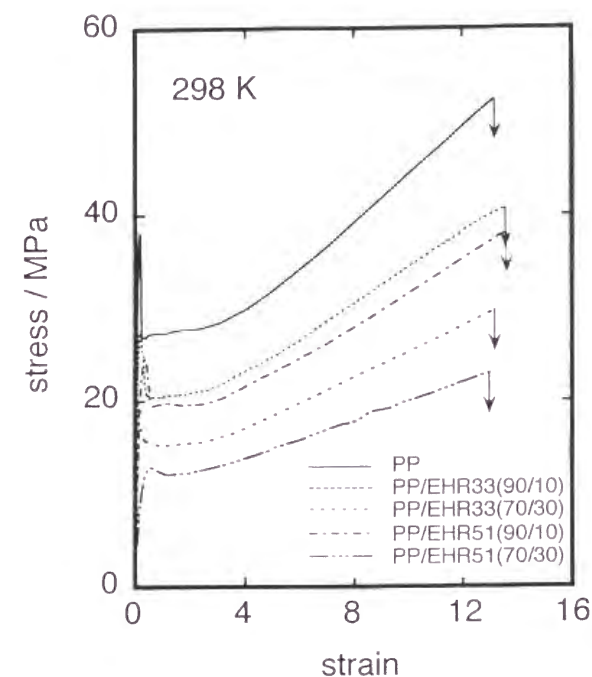


Fig.5-4 Stress-strain curves for PP and PP/EHR blends at 298 K.

Fig.5-5 には Fig.5-4 の低ひずみ領域を拡大した図を示す。相溶系ブレンドの初期弾性率は、同じブレンド比率の非相溶系ブレンドの初期弾性率よりも低い。この結果は、高弾性率成分である PP が連続相を形成していることに起因する。また、非相溶系ブレンドでは、応力が極大を示すひずみがブレンド比率に依存せずにはほぼ一定であるのに対し、相溶系ブレンドでは、EHR 分率が増加するにつれて高ひずみ側へシフトしている。さらに、相溶系ブレンドでは、同じブレンド比率の非相溶系



ブレンドに比べて応力の極大点が不明瞭になる。なお、非相溶系ブレンドは延伸開始と共に激しく白化するのに対して、相溶系ブレンドは Fig.5-5 に示すひずみ領域ではほとんど白化しなかった。相溶系ブレンドは、応力の極大点を越え、再び応力が増加しはじめるひずみ領域 ( $\gamma > 3$ ) でようやく白化する。このひずみ領域 ( $\gamma > 3$ ) での白化は、PP の再結晶化が関与しているものと考えられる。このように、相構造の違いは、応力-ひずみ曲線および白化挙動に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

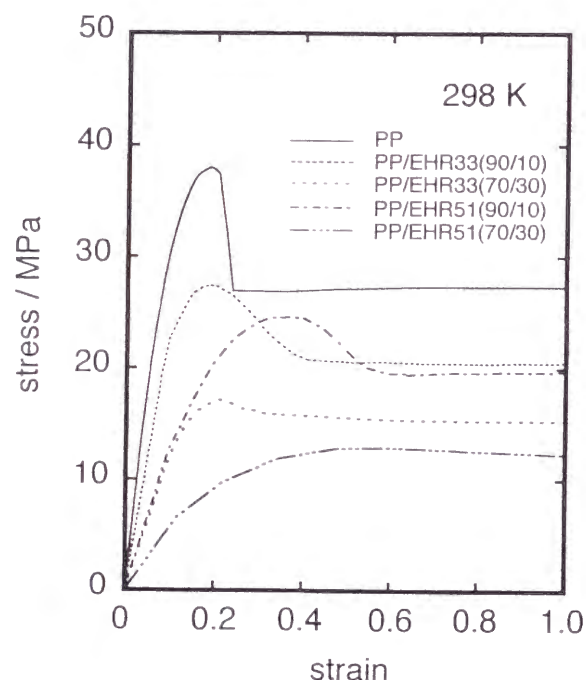


Fig.5-5 Stress-strain curves for PP and PP/EHR blends at 298 K.

298 K ではいずれの試料も延性的に破断するが、温度が低下するにつれて脆性的な破断を示すようになる。Fig.5-6 には 253 K における応力-ひずみ曲線を示す。253 K では相溶系ブレンドおよび EHR 分率の高い非相溶系ブレンド (PP/EHR33 (70/30)) が延性的であるのに対して、PP および EHR 分率の低い非相溶系ブレンド (PP/EHR33 (90/10)) は応力の極大点近傍で脆性的に破断する。相溶系ブレンドでは EHR の分子鎖が PP の非晶領域に溶解するためガラス転移温度は低下し、その結果、

脆性的な破壊が生じにくくなったものと考えられる。また、253 K における相溶系ブレンドの応力の極大値は、同じブレンド比率の非相溶系ブレンドの値よりも高い。さらに温度を低下するとすべての試料が脆性的に破断する。ただし、Fig.5-7 に示すように、相溶系ブレンドの破断応力は、非相溶系ブレンドの破断応力よりも高くなる。このように、低温下では、相溶系ブレンドの方が高い破断応力および降伏応力を示す。

各温度で行った引張試験の結果を Table 5-2 にまとめた。表中の○は白化を生じることなく延性的に破断、△は白化を生じて延性的に破断、×は脆性的に破断したことをそれぞれ表す。また、表中の太線は Table 5-1 に示したガラス転移温度 (非相溶系ブレンドは連続相の値) を示す。表より明らかなように、PP、相溶系ブレンドは、ガラス転移温度以下で脆性的に破断し、ガラス転移温度以上で延性的に破断する。一方、非相溶系ブレンドの脆性-延性転移 (brittle-ductile transition) は、ガラス転移温度によって決定されているわけではない。非相溶系ブレンドでは、EHR 相と PP 相との相界面での剥離、さらには各相内部での塑性的な変形 (例えば、EHR 相内部でのキャビテーションによるひずみ解放) などに引張特性が大きな影響を受けるため、ガラス転移温度のみでは脆性-延性転移温度を整理することができないものと考えられる。なお、PP/EHR33 (90/10) と PP/EHR51 (90/10) とを比較すると明らかなように、相溶系ブレンドの脆性-延性転移温度は、非相溶系ブレンドの脆性-延性転移温度よりも低い。さらに、表より、相溶系ブレンドでは白化を生じにくいことも明らかである。特に、PP/EHR51 (70/30) は 243 K 以上の温度で白化を生じない。それに対して、PP、非相溶系ブレンドは、変形と共に激しく白化する。このように、白化挙動は用いた試料の相構造に大きな影響を受けることがわかった。白化挙動に関しては、次節にてその詳細を記述する。

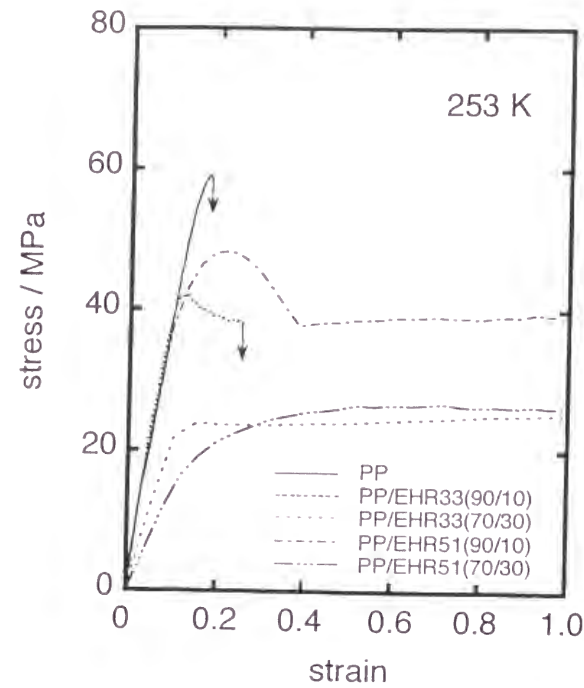


Fig.5-6 Stress-strain curves for PP and PP/EHR blends at 253 K.

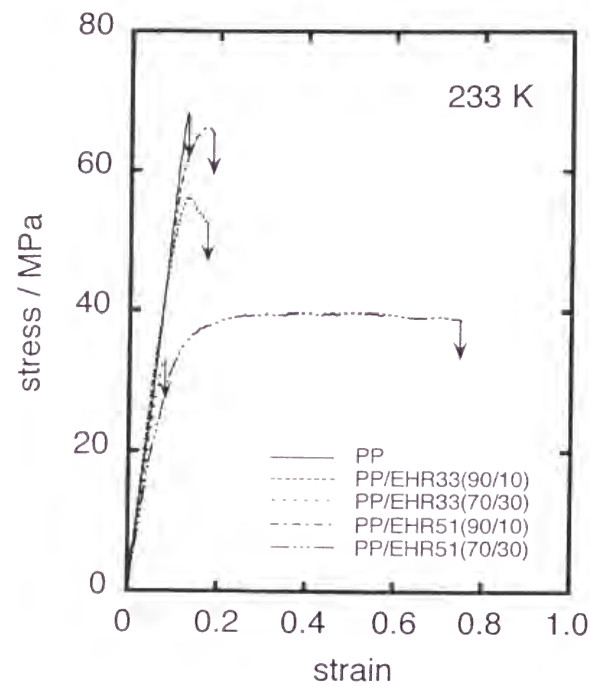


Fig.5-7 Stress-strain curves for PP and PP/EHR blends at 233 K.

Table 5-2 Temperature dependence of tensile behavior for PP and PP/EHR blends.

Temp. (K)	PP	PP/EHR33 (90/10)	PP/EHR33 (70/30)	PP/EHR51 (90/10)	PP/EHR51 (70/30)
233	●	●	●	●	●
243	●	●	△	●	○
253	●	●	△	△	○
273	●	△	△	△	○
298	△	△	△	△	○
323	△	△	△	○	○
353	○	○	○	○	○

● brittle with stress-whitening  
 △ ductile with stress-whitening  
 ○ ductile without stress-whitening

### 5.3.2 白化

Table 5-2 に示したように、相溶系ブレンドでは白化を生じにくいのに対して、非相溶系ブレンドでは顕著な白化を生じる。そこで、白化の発現過程を定量的に把握することを目的とし、流動光学的手法に従い延伸過程におけるレーザー光の透過強度  $I$  を測定した。

透過強度  $I$  を未延伸状態における透過強度  $I_0$  で規格化した値  $I/I_0$  のひずみ依存性を Fig.5-8 の下段に破線で示す。図の上段にはレーザー光の透過強度と同時に測定を行った応力-ひずみ曲線を示す。 $I/I_0$  は、延伸開始直後、ほぼ一定値を示すが、その後、急激に低下し、応力の極大点を越えると 0 に近い値を示す。 $I/I_0$  を延伸時間  $t$  で微分すると透過強度の時間変化率が得られる (Fig.5-8 下段の実線)。PP の場合、ひずみが約 0.2 の地点で  $-d(I/I_0)/dt$  は最大値を示す。以後、この点を白化点、また、 $-d(I/I_0)/dt$  を白化曲線と呼ぶ。図より PP の白化点は、応力が極大を示すひずみより大きいことがわかる。なお、PP では、球晶組織から繊維構造への再組織化の過程

で発生するボイドが光を散乱するために白化を生じることが知られている<sup>24-28)</sup>。

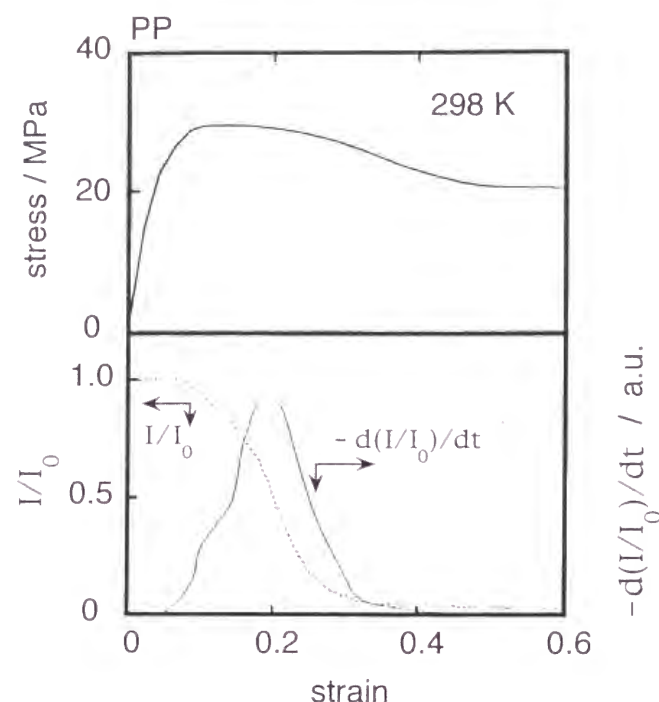


Fig. 5-8 Stress-strain curve (top), and variation of specific light transmittance  $I/I_0$  and  $-d(I/I_0)/dt$  (bottom) with strain for PP.

ブレンドの白化挙動を Fig. 5-9 に示す。非相溶系ブレンドの白化点は、応力が極大を示すひずみよりも小さいことが明らかである。また、非相溶系ブレンドの白化曲線は PP の白化曲線よりも狭いひずみの範囲で急激な変化を示す。これらの結果より、非相溶系ブレンドでは、連続相である PP が繊維構造への再組織化を生じるよりも小さいひずみ領域において急激に白化することがわかる。すなわち、非相溶系ブレンドで観測された白化と PP で観測された白化とは、その原因が異なっていると考えられる。一方、相溶系ブレンド (PP/EHR51 (90/10)) の白化点は、PP の白化点よりもかなり大きい。また、PP/EHR51 (90/10) では白化が観測されたものの、PP/EHR51 (70/30) では白化がまったく観測されなかった。さらに、図には示していないが、PP/EHR51 (90/10) に生じる白化は不明瞭であり、白化後の透過光強度は、PP や非相溶系ブレンドが白化後に示す透過光強度に比べて極めて大きい。Table 5-3 には 298 K、313 K における各試料の白化点を示す。温度が高くなると白化点

が大きくなることわかる。また、PP/EHR51 (90/10) は、313 K において白化を生じない。なお、表には示していないが、333 K 以上の温度ではすべての試料で白化が観測されなかった。これは温度が高くなるにつれて結晶間に存在する非晶分子鎖の分子運動性および結晶内の分子鎖の運動性が向上し、その結果、ボイドを生じることなく球晶組織から繊維構造への再組織化が進行するためであると推測される。

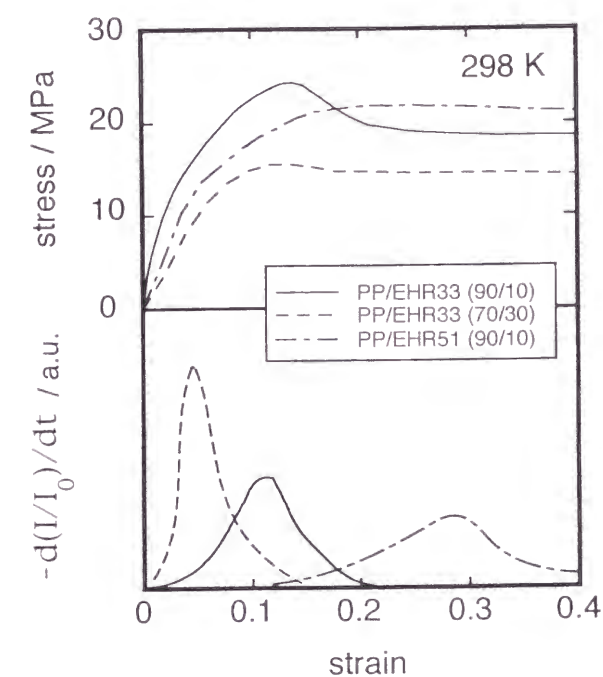


Fig. 5-9 Stress-strain behavior (top) and variation of  $-d(I/I_0)/dt$  (bottom) with strain for PP/EHR blends.



Fig.5-10 には、298 K にて延伸を行った試験片のネッキング帯切断面の走査電子顕微鏡写真を示す。PP および非相溶系ブレンドでは、延伸方向に配向した数多くのボイドを確認することができる。これらのボイドが光を散乱するために白化が観測される。また、PP/EHR51 (90/10) では、ボイドはほとんど発生していないことがわかる。この結果は、白化領域におけるレーザー光の透過強度が大きいことと対応している。さらに、PP/EHR51 (70/30) には、ボイドがまったく発生していない。このように、相溶系ブレンドでは、白化の原因となるボイドが生じにくいことが確認された。これは PP の非晶領域に EHR の分子鎖が溶解することにより非晶分子鎖の分子運動性が向上し、その結果、ボイドを生じることなく球晶組織から繊維構造への再組織化が進行するためと考えられる。

非相溶系ブレンドにおける白化の原因を調べる目的で、透過電子顕微鏡による白化領域内部の観察を行った。その結果、ボイドは EHR 相の界面に沿って生じていたり、EHR 相を分断するように生じていることが明らかになった。すなわち、非相溶系ブレンドで観察されたボイドは、EHR 相と PP 相との相界面での剥離さらには EHR 相内部でのキャビテーションにより生じたものであり、PP で発生したボイドとはその発現機構が異なることが確認された。Fig.5-11 には、結果の一例を示す。

Table 5-3 Strain at whitening point for PP and PP/EHR blends.

	298 K	313 K
PP	0.198	0.265
PP/EHR33 (90/10)	0.110	0.154
PP/EHR33 (70/30)	0.034	0.121
PP/EHR51 (90/10)	0.280	no detect
PP/EHR51 (70/30)	no detect	no detect

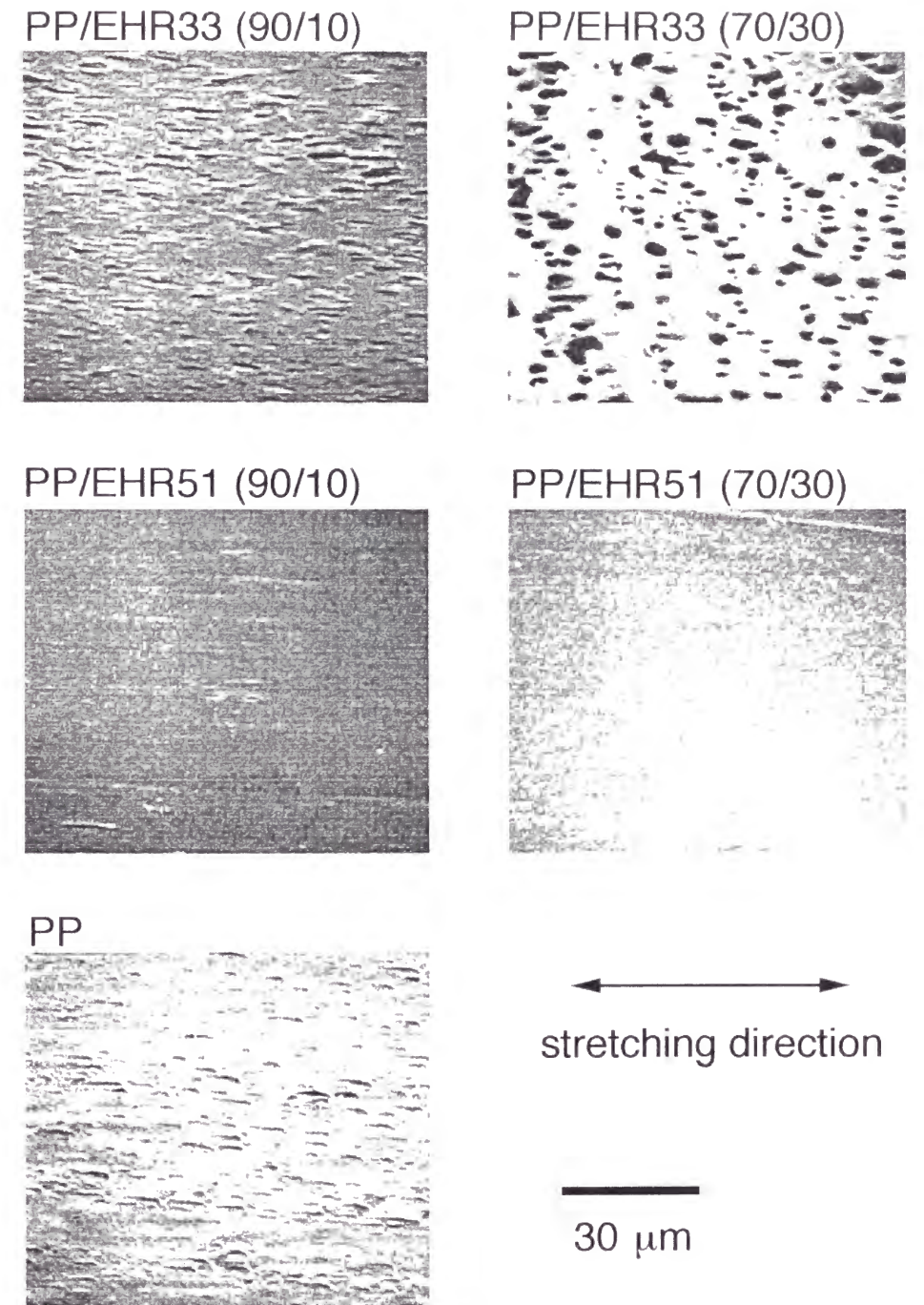


Fig.5-10 Scanning electron micrographs of the neched region for PP and PP/EHR blends. The arrow indicates stretching direction.

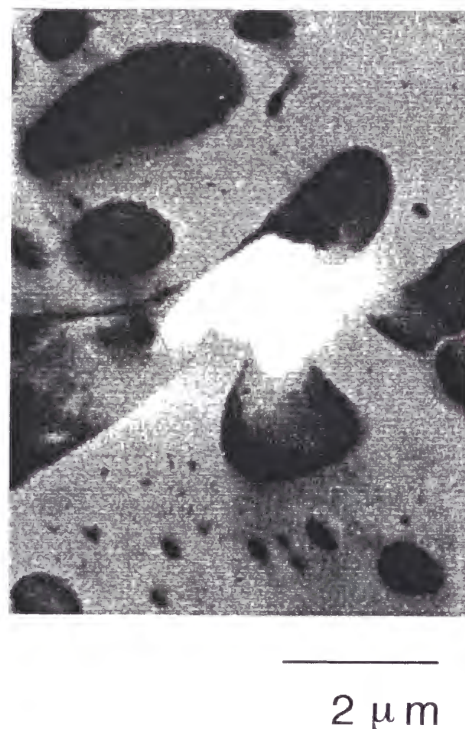


Fig.5-11 Electron micrograph of the necked region for PP/EHR33 (70/30).

### 5.3.3 赤外二色性

Fig.5-12 には、赤外二色比より (5-2) 式を用いて計算された PP の配向関数  $F$  のひずみ依存性を応力と共に示す。延伸直後、配向関数はひずみと共に低下し、応力が極大を示すひずみの近傍で極小値を示した後に増加に転じている。前述したように、延伸直後における配向関数の低下は、球晶全体が延伸方向へ変形していることを示す。また、さらに大きいひずみを与えられると、結晶内の分子鎖がその分子軸を延伸方向へ向けるように微結晶が再配列したり、非晶分子鎖が延伸方向へ配向するために配向関数は増加する。なお、着目した二つの吸収帯から得られる配向関数は共に同様の変化を示しており、非晶の分子鎖が結晶鎖の変形に追従して変形していることがわかる。

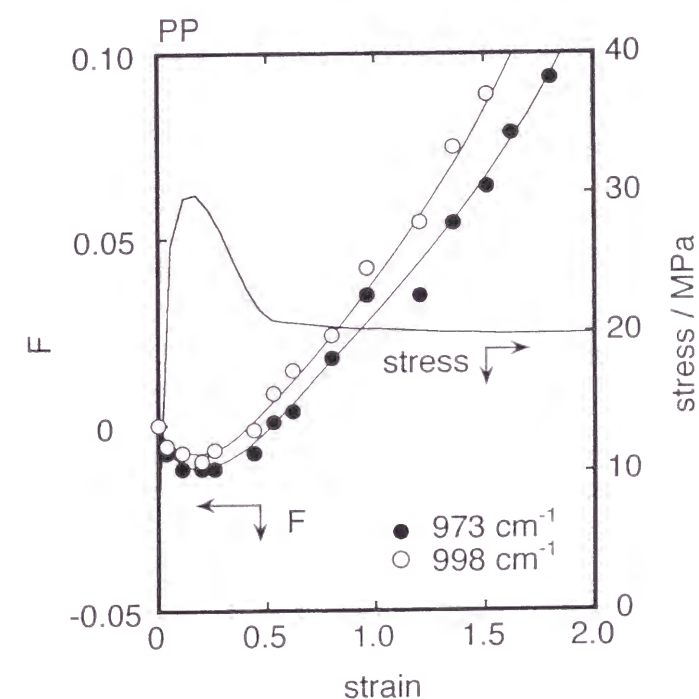


Fig.5-12 Variation of orientation functions as well as of stress with strain for PP.

Fig.5-13 に PP/EHR33 (70/30) の結果を、Fig.5-14 に PP/EHR51 (70/30) の結果をそれぞれ示す。非相溶系ブレンドでは、結晶鎖および非晶鎖共にほとんど配向していない。これは EHR 相の存在により応力が相界面近傍に集中する結果、球晶全体



の変形よりも相界面での剥離、界面近傍における PP 相の塑性変形、さらには EHR 相内部でのキャビテーションなどが優先して生じるためであると考えられる。一方、相溶系ブレンドでは、変形初期における配向関数の低下が PP よりも激しく、かつ、負の値を示すひずみ領域が大きい。すなわち、ラメラの破碎を伴わない球晶全体の弾性的な変形が、大きなひずみ領域まで生じていることが明らかである。相溶系ブレンドでは、PP ラメラ間にガラス転移温度の低い EHR 分子鎖が溶解するために非晶領域の分子運動性が高められる。また、非晶相の厚化に伴いラメラ間距離が増加し、その結果、変形過程でラメラの破碎を引き起こすであろうタイ分子分率が低下する。これらの結果、相溶系ブレンドでは、大きなひずみの下でも球晶全体の弾性的な変形が優先して進行するものと推測される。

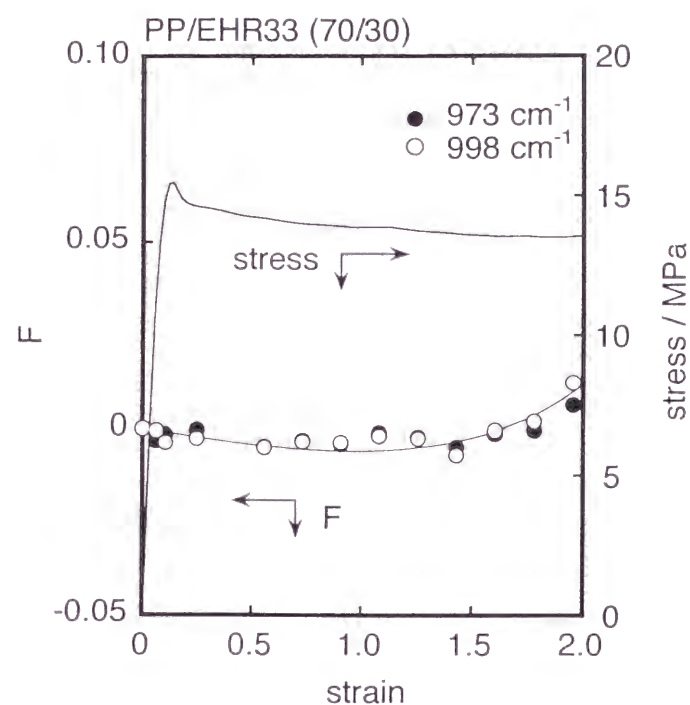


Fig.5-13 Variation of orientation functions as well as of stress with strain for PP/EHR33 (70/30).

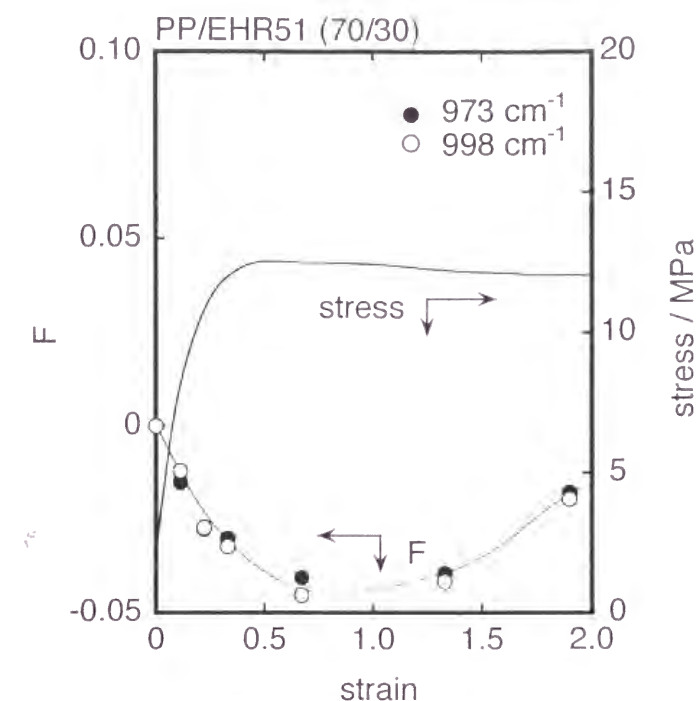


Fig.5-14 Variation of orientation functions as well as of stress with strain for PP/EHR51 (70/30).

#### 5.3.4 赤外スペクトルの波数シフト

Fig.5-15 には、PP およびブレンドにおける波数シフト  $\Delta w_n$  のひずみ依存性を示す。着目した吸収帯は未延伸状態で  $1168 \text{ cm}^{-1}$  に極大を示す。いずれの試験片においても吸収帯の極大は、ひずみの増加と共に低波数側へシフトしている。また、波数シフトの大きさは、弾性率の高い試料の方が著しい。このようにして得られた波数シフトから、原子間のポテンシャル関数の非調和性を見積ることが可能である。応力の増分を体積弾性率  $K_B$  で除した値  $\Delta\sigma/K_B$  がひずみ  $\gamma$  に比例するならば、(5-8) 式に従ってポテンシャル関数の非調和性を表すパラメーター  $\delta_G$  を定義できる。

$$\delta_G = - \left( \frac{d \ln w_n}{d\gamma} \right)_{\gamma=0} \quad (5-8)$$

ここで、 $\delta_G$  が大きいほど物質固有の力学的非線形性が顕著であることを表す。また、このパラメーターは (5-1) 式に示したグリューナイズン定数  $\gamma_G$  と密接に関係する。なお、グリューナイズン定数に関しては、第 6 章にその詳細を記す。



Fig.5-15 に示された変形初期の勾配より、(5-8) 式を用いて計算された  $\delta_G$  を Table 5-4 に示す。弾性率の高い試料ほど  $\delta_G$  は大きな値を示し、力学的非線形性が顕著になることがわかる。

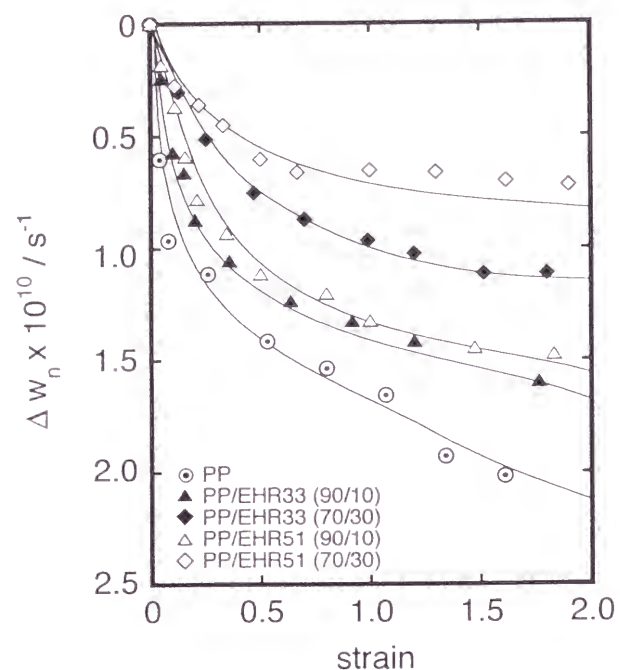


Fig.5-15 Variation of peak shift  $\Delta w_n$  of  $1168 \text{ cm}^{-1}$  band with strain during the stress-strain measurements for PP and PP/EHR blends.

Table 5-4 Anharmonic parameter  $\delta_G$  determined from the peak shift of  $1168 \text{ cm}^{-1}$  band for PP and PP/EHR blends at 298 K.

	$\delta_G$
PP	$2.2 \times 10^{-3}$
PP/EHR33 (90/10)	$1.3 \times 10^{-3}$
PP/EHR33 (70/30)	$5.2 \times 10^{-4}$
PP/EHR51 (90/10)	$1.1 \times 10^{-3}$
PP/EHR51 (70/30)	$4.0 \times 10^{-4}$

### 5.3.5 未延伸状態の超音波特性

5.2 節で述べたように、超音波速度  $v$  と減衰係数  $\alpha$  は、超音波の伝播時間  $\Delta t$ 、伝播距離  $L$ 、超音波の振幅  $A_m$  より、(5-3)、(5-4) 式を用いてそれぞれ求められる。測定の一例を以下に示す。Fig.5-16 には超音波の伝播時間と伝播距離との関係を、Fig.5-17 には伝播距離と超音波振幅との関係をそれぞれ示す。いずれも PP を試験片として用いており、測定温度は 298 K である。図中に示した直線の傾きより、PP の超音波速度として  $2160 \text{ m/s}$ 、減衰係数として  $270 \text{ m}^{-1}$  が得られる。

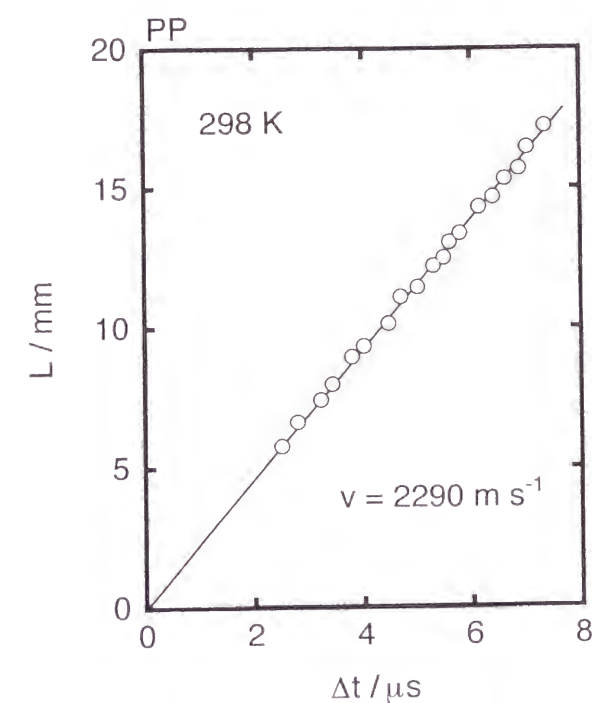


Fig.5-16 Plot of traveling distance of ultrasonic waves  $L$  against traveling time  $\Delta t$ . The figure was obtained for PP at 298 K.

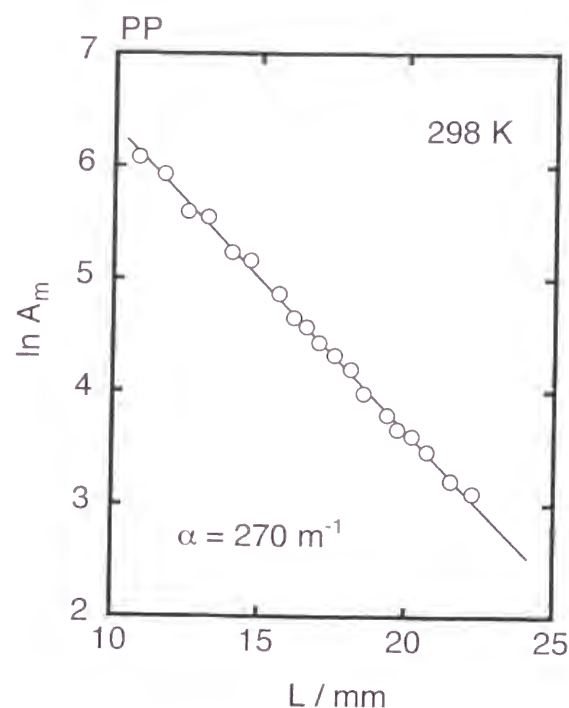


Fig.5-17 Plot of logarithm of ultrasonic amplitude  $A_m$  against traveling distance of ultrasonic waves  $L$ . The figure was obtained for PP at 298 K.

Fig.5-18 には、超音波速度と減衰係数の温度依存性を示す。超音波速度は EHR 分率が増加するにつれて低下し、また、温度が高くなるにつれて低下する。さらに、相溶系ブレンドの音速は、非相溶系ブレンドの音速よりも低いことがわかる。

一般に超音波速度  $v$  は、ヤング率  $E$ 、剪断弾性率  $G$ 、密度  $\rho$  を用いて、以下の式で表される<sup>11-13)</sup>。

$$v = \left\{ \left( E + \frac{4}{3} G \right) / \rho \right\}^{1/2} \quad (5-9)$$

すなわち、温度の上昇および EHR 分率の増加により弾性率は低下し、その結果、音速が低下する。相溶系ブレンドの音速が非相溶系ブレンドの音速より低いことも同じ理由に基づく。一方、減衰係数は 300 – 350 K 付近にガラス転移に起因する極大を示す<sup>4,15)</sup>。相溶系ブレンドでは、EHR 分率が増加するにつれて極大を示す温度は

低下している。また、非相溶系ブレンドでは、減衰係数の極大が不明瞭であるが、これは超音波による緩和現象の測定が動力学的手法よりも精度に劣るためと考えられる。なお、いずれの試料においても減衰係数の極大は、動的粘弾性測定で観測される  $E''$  の極大よりも高温側に現れるが、これは超音波の方が高い周波数で測定を行っているためである。

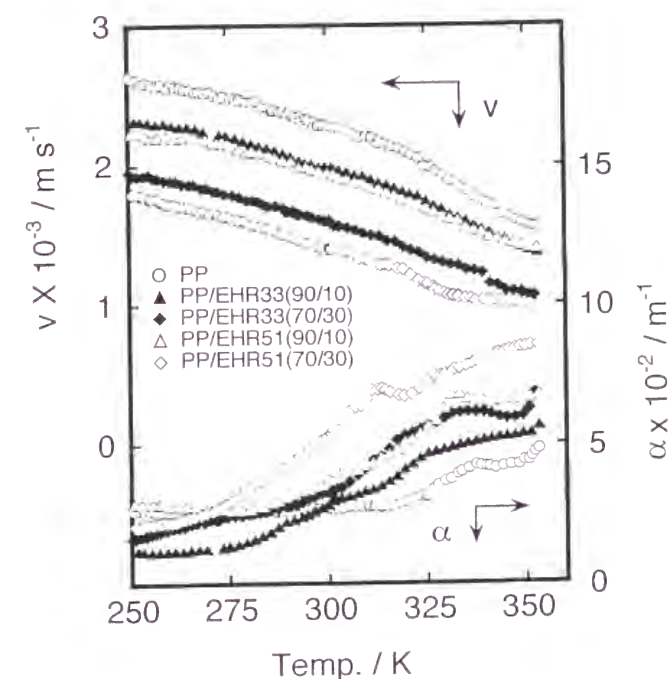


Fig.5-18 Temperature dependence of ultrasonic velocity  $v$  and attenuation coefficient  $\alpha$  for PP and PP/EHR blends.

### 5.3.6 延伸過程の超音波特性

延伸過程における構造変化は、超音波特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。ラメラ、微結晶、非晶分子鎖の配向は超音波の伝播を高め、音速を高めると共に減衰係数を低下させる。一方、微視的な欠陥やマイクロボイドなどが生じると、超音波を散乱するため減衰係数が高くなる。この配向と欠陥生成の二つの機構により延伸中の超音波特性が決定される<sup>14-19)</sup>。

延伸過程における減衰係数の変化を Fig.5-19 に示す。PP/EHR51 (70/30) では、延伸が進むにつれて減衰係数は単調に低下するのに対して、非相溶系ブレンドおよび PP では、ひずみ 0.5 付近で極大を示した後に低下する。減衰係数に極大が現れたことは、二つの異なる機構が延伸過程で生じていることを示唆している。すなわち、延伸直後では、球晶の変形に伴って生じる微視的な塑性変形 (マイクロボイドの生成等) が超音波特性 (特に音波吸収特性) を支配する。その後、延伸が進むにつれて繊維構造への再組織化が進行するため、超音波特性には分子配向の影響が強く現れる。延伸によってもたらされる分子配向は、超音波の伝播を高め、減衰を減じる。この二つの機構の存在により減衰係数に極大が現れたものと理解できる。一方、相溶系ブレンドである PP/EHR51 (70/30) では、減衰係数は単調に低下しており、塑性的な変形の寄与よりも分子鎖および高次構造の配向の寄与が優れていることが予想される。相溶系ブレンドでは非晶領域の分子運動性が高く、激しい塑性変形を伴うことなく球晶の変形や繊維構造への再組織化が生じるためと推測される。

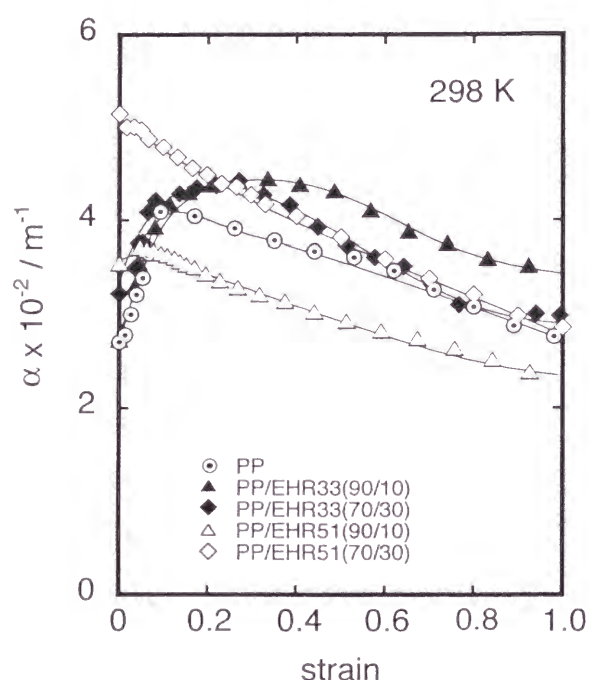


Fig.5-19 Variation of attenuation coefficient  $\alpha$  with strain during the stress-strain measurements for PP and PP/EHR blends at 298 K.

このように、変形初期において超音波の減衰係数が増加した試料のみが、その後に明瞭な白化を生じることは、変形開始直後に生じた微視的な塑性変形が、クレイズ、相界面での剥離、EHR 相内でのキャビテーションなどの巨視的な欠陥を引き起こすことを示唆している。実際に、これらの試料では、延伸後に数多くの巨視的なボイドが発生している (Fig.5-10)。なお、変形初期領域 (降伏以前) における塑性変形の定量的評価については次章で述べられる。

Fig.5-20 には、各温度における PP の減衰係数  $\alpha$  のひずみ依存性を示す。減衰係数の極大は測定温度が高くなるにつれて不明瞭になり、333 K 以上の温度ではひずみと共に単調に減少している。すなわち、高温下では微視的な欠陥が生じにくくなっていることがわかる。なお、減衰係数がひずみと共に単調に減少した温度では白化も観測されなかった。本実験結果からも微視的な欠陥が巨視的な欠陥を引き起こしていることが示唆される。

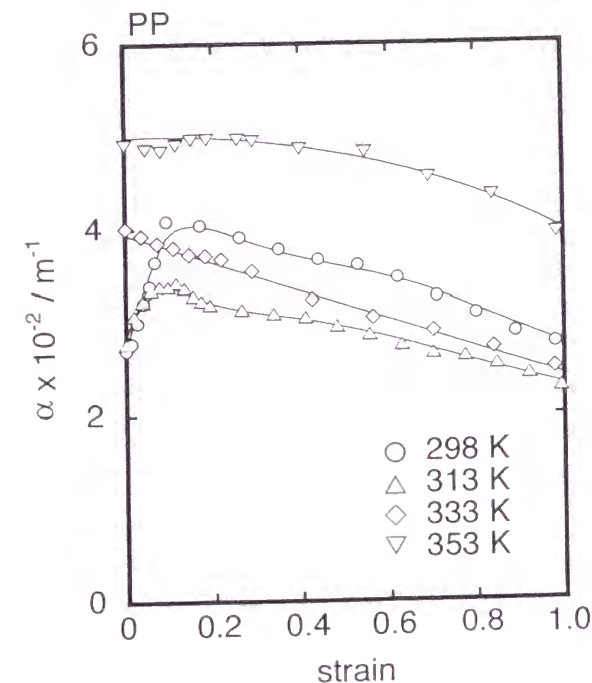


Fig.5-20 Variation of attenuation coefficient  $\alpha$  with strain during the stress-strain measurements for PP at various temperatures.



また、非相溶系ブレンドでも PP と同様に、測定温度が高くなるにつれて減衰係数の極大が不明瞭になる。温度の上昇によって非晶分子鎖および結晶内の分子鎖の運動性は高くなり、その結果、塑性的な変形を伴うことなく配向するものと考えられる。

Fig.5-21 には、超音波速度  $v$  のひずみ依存性を示す。PP/EHR51 (70/30) を除くすべての試料において、変曲点の存在を確認できる。変曲点の前後では、変形機構が大きく異なると推測される。変曲点以降の方が音速の増加が著しいことから、この領域では分子配向が優先的に生じていることが示唆される。本結果は、減衰係数のひずみ依存性の実験結果と対応する。

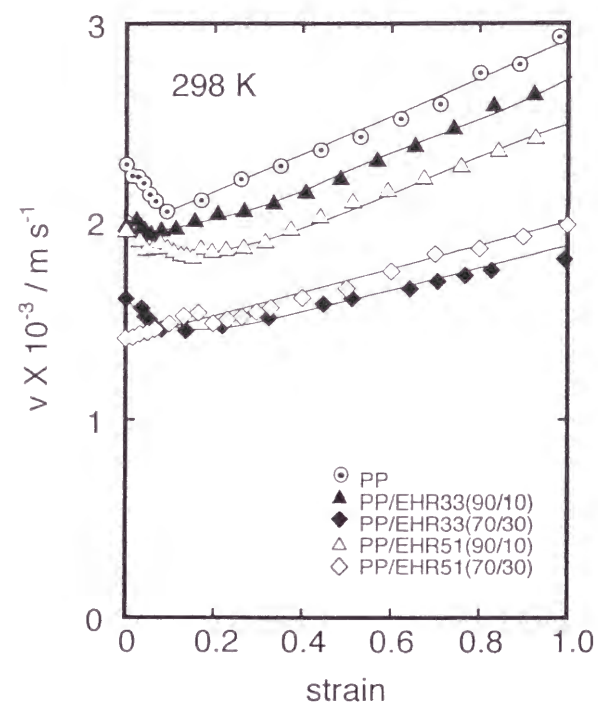


Fig.5-21 Variation of ultrasonic velocity  $v$  with strain during the stress-strain measurements for PP and PP/EHR blends at 298 K.

## 5.4 結 論

エチレン-1-ヘキセン共重合体の分子鎖がポリプロピレンの非晶領域に溶解した相溶系ブレンドと、ポリプロピレンの連続相とエチレン-1-ヘキセン共重合体の分散相とから成る非相溶系ブレンドを用いて、相構造と力学的性質との関係を調べた。

一軸引張試験の結果、298 K 以上の温度では、相溶系ブレンドの応力の方が、非相溶系ブレンドの応力よりも幅広いひずみ範囲で低いことが明らかになった。また、脆性-延性転移温度は相溶系ブレンドの方が低く、低温での破断応力は相溶系ブレンドの方が高いことも明らかになった。さらに、相溶系ブレンドでは、光や超音波の散乱を引き起こすマイクロボイドやクレーズなどの塑性変形が生じにくく、球晶全体が延伸方向に変形することがわかった。その結果、相溶系ブレンドでは、白化が生じにくくなる。一方、非相溶系ブレンドでは、球晶全体の変形が生じにくく、変形の初期から激しく白化する。この白化は、相界面での剥離や分散相内部でのキャビテーションなどによって生じたボイドによる光の散乱に起因する。また、音響学的測定により得られた知見から、変形初期で発生する微視的な塑性機構(光学的に不活性な機構)がその後引き起こされる巨視的な降伏機構あるいは白化機構(光学的に活性な機構)の原因であることがわかった。

## 参考文献

- 1) R. J. Samuels, in "*The Science and Technology of Polymer Films*", Ed. O. J. Sweeting, Wiley, New York, p.255, (1968).
- 2) S. Onogi, T. Asada, and K. Sakai, *Proc. 5th Int. Congr. Rheol.*, Vol. 4, Ed. S. Onogi, Univ. Tokyo and Univ. Park Press, Tokyo (1970).
- 3) R. S. Stein and G. J. Wilkes, in "*Structure and Properties of Oriented Polymers*", Ed. I. M. Ward, Applied Science Publishers, London, Chap. 3, (1975).
- 4) H. W. Siesler and K. Horkard-Moritz, "*Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*", Marcel Dekker, New York (1980).
- 5) R. P. Wool and R. H. Boyd, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5116 (1980).
- 6) R. P. Wool, R. S. Bretzlaff, and R. H. Boyd, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1039 (1984).
- 7) 小野木重治, "化学者のためのレオロジー", 化学同人, Chap. 9, (1982).
- 8) G. Wu, K. Tashiro, M. Kobayashi, T. Komatsu, and K. Nakagawa, *Macromolecules*, **22**, 758 (1989).
- 9) K. Tashiro, S. Minami, G. Wu, and M. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **30**, 1143 (1992).
- 10) C. Kittel, "*Introduction to Solid State Physics*", Wiley, New York (1966).
- 11) R. S. Marvin, R. Aidrich, and H. S. Sack, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1213 (1954).
- 12) H. Thurn and K. Wolf, *Kolloid-Z.*, **148**, 16 (1956).
- 13) 和田八三久, 高分子, **17**, 490 (1968).
- 14) P. K. Datta and R. A. Pethrick, *Polymer*, **19**, 145 (1978).
- 15) K. Adachi, G. Harrison, J. Lamb, A. M. North, and R. A. Pethrick, *Polymer*, **22**, 1026 (1981).
- 16) A. M. North, R. A. Pethrick, and D. E. Phillips, *Macromolecules*, **10**, 992 (1977).
- 17) A. Tanaka, K. Nitta, and S. Onogi, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1124 (1989).
- 18) A. Tanaka and K. Nitta, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 571, 988 (1991).
- 19) 新田晃平, 博士論文, 京都大学, 京都 (1991).
- 20) R. S. Stein and M. B. Rhodes, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1873 (1960).
- 21) T. Miyazawa, *J. Polym. Sci., Part C*, **7**, 59 (1964).
- 22) H. Tadokoro, M. Kobayashi, M. Ukita, K. Yasufuku, S. Murahashi, and T. Torii, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1432 (1965).
- 23) M. Takayanagi and K. Nitta, *Macromol. Theory Simul.*, **6**, 181 (1997).
- 24) L. E. Nielsen, "*Mechanical Properties of Polymers and Composite*", Marcel Dekker, New York (1975).
- 25) I. M. Ward and D. W. Hadley, "*An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*", Wiley, Chichester (1993).
- 26) R. J. Samuels, in "*Plastic Deformation of Polymers*", Ed. A. Peterlin, Marcel Dekker, New York, p.241, (1971).
- 27) E. J. Kramer, in "*Advances in Polymer Science*", Vol. 91/92, Ed. H. H. Kaush, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- 28) Y. Liu and R. W. Truss, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **32**, 2037 (1994).

## 第 6 章 非線形構成方程式による応力-ひずみ曲線の解析

### 6.1 緒 言

結晶性高分子固体の力学的性質を予測するためには、力学的な非線形挙動に関する知見が必要不可欠となる。特に、多様な高次構造を形成するポリマーブレンドでは、力学的非線形挙動を高次構造と関連づけて考察することが極めて重要である。この力学的非線形性に関する研究は、工業的に重要視される破壊や疲労などの予測に役立つばかりでなく、分子間あるいは凝集体の間に働く相互作用に関する知見を得ることが期待できるなど学術的な観点からも興味深い。

結晶性高分子固体は、粘弾性体であるのに加えて強い非線形性を示す。この非線形性 (material nonlinearity) には、非線形弾性と塑性とが大きく寄与していることが、これまでの膨大なる研究結果から広く認識されるようになってきた。本研究の対象であるポリプロピレン系ブレンドにおいても、非線形弾性 (非調和性) および塑性変形の存在が第 5 章において実験的に示されている。例えば、第 5 章では、応力-ひずみ曲線と赤外スペクトルとを同時に測定することにより、延伸にともない赤外スペクトルの吸収帯の極大位置が低波数側へシフトすることを示した。これは、分子間のポテンシャル関数に非調和性が存在することを示唆している。この非調和性に起因して、弾性率はひずみと共に変化し、力学的な非線形応答を生じる。同様の現象は、ポリプロピレンのみならずポリエチレン等の結晶性高分子固体を用いた赤外分光法やラマン分光法による研究<sup>1-7)</sup>、さらには超音波伝播速度の圧力依存性に関する研究<sup>8-11)</sup> などを中心に数多く報告されている。また、第 5 章では、ポリプロピレ

ン系ブレンドの塑性変形の生じ易さがその相構造によって異なり、非相溶系ブレンドでは、降伏点以前の変形初期においてさえも顕著な塑性変形が存在することを示した。このように、非調和性と塑性変形は、ポリプロピレン系ブレンドの力学挙動に大きな影響を及ぼす。また、これらの力学的非線形性の強さは相構造に応じて大きく異なる。本章では、相溶系ブレンドと非相溶系ブレンドとの力学的非線形性の違いを定量的に評価する目的で、非調和性と塑性変形とを考慮した非線形構成方程式を構築する。また、この非線形構成方程式に基づいて応力-ひずみ曲線を解析することによって、塑性変形の発現率と非線形弾性の強さの定量的な評価を試みた。さらに、得られた結果よりブレンドの相構造と力学的非線形性との関係を考察した。

#### 6.1.1 結晶性高分子の構成方程式に関する研究の歴史的背景

応力とひずみ、あるいはひずみ速度との関係など、各々の物質が示す固有の性質を表す関係を構成関係 (constitutive relation) と呼ぶ。また、構成関係を具体的に数式で表現したものが構成方程式 (constitutive equation) である。高分子材料の場合には、弾性と粘性、場合によっては塑性も考慮した構成方程式が一般的に用いられる。さて、物質の力学挙動は、与えられたひずみが十分に小さい領域では線形であるといわれる。線形領域では、現在の応答が刺激の履歴に影響を受けず、また、応答が刺激に先立つことはない (因果律)。この線形粘弾性挙動は、ボルツマンの重ね合わせの原理<sup>12)</sup> および時間-温度の重ね合わせの原理<sup>13)</sup> に基づいて定式化される。

線形粘弾性の現象論的研究は、19 世紀後半に始まり、1940 年代からの約 20 年間で画期的な進歩を遂げた。さらに 1960 年代に入ると、非線形粘弾性に関する研究が盛んに行われるようになる。これは結晶性高分子にとっても例外ではない。結晶性高分子の非線形粘弾性挙動に関しては、第 5 章で述べたような構造変化に着目した研究の他に、構成関係を求めることを目的とした研究も数多く行われてきた。Tunner<sup>14)</sup>、Martin<sup>15)</sup>、Findley<sup>16)</sup>、Van Holde<sup>17)</sup> らは、いくつかの実験データを用いて、ある状態における応力とひずみとの関係をべき乗則などを用いて予測した。彼



らの手法に従うと、限られた条件の範囲内であれば応力とひずみとの関係は比較的精度よく予測できる。ただし、ほとんどの場合、構成方程式に用いられるパラメータの物理的意義には触れられていない。

1960年代になると、Roetling<sup>18,19)</sup>、Bauwens ら<sup>20,21)</sup>を中心としてアイリングの速度論を応用した降伏現象の解析が行われた。彼らは、セグメント流動のポテンシャル障壁が応力を与える前後で変化すると考え、降伏強度の温度および変形速度依存性を定式化した。降伏現象を粘性の非線形性として捉えるこの手法は、当初、無定形高分子の構成関係を与えることに成功を収めた。また、Ward ら<sup>22-24)</sup>は、降伏現象に二つの機構が関与すると仮定し、この理論を結晶性高分子の降伏現象の解析へ拡張しようとしているが、現時点では実験結果を十分に説明できていない<sup>25)</sup>。

線形粘弾性の構成方程式を非線形粘弾性体へ拡張する現象論的手法も古くから研究されている。Leadermann<sup>13)</sup>は、ボルツマンの重ね合わせの原理を半経験的に拡張し、繊維の非線形クリープおよびクリープ回復に適用した。Leadermann の手法は、その後も繊維の非線形応力緩和などへ適用されている<sup>26-28)</sup>。また、Ferry ら<sup>29)</sup>は、変形過程における体積変化に着目し、変形によって自由体積が変化するとして時間-温度の重ね合わせの原理を拡張した。Knauss ら<sup>30,31)</sup>、Popelar ら<sup>32,33)</sup>は、Ferry らによって提案された方法をポリエチレンの非線形応力緩和や非線形クリープに適用している。その他にも、Schapery<sup>34,35)</sup>によるポリプロピレンの非線形クリープの解析、山口ら<sup>36,37)</sup>によるポリエチレンの非線形応力緩和の解析などが知られている。このように、非線形粘弾性体の構成方程式は数多く提案されているが、結晶性高分子の力学挙動を適切に表現する構成方程式は未だ得られていない。

### 6.1.2 線形粘弾性理論

本節では、非線形構成方程式を構築する際に必要となる線形粘弾性理論について概説する。

線形粘弾性体の応力とひずみとの関係は、以下に記すボルツマンの重ね合わせの

原理<sup>12)</sup>によって一般的に表すことができる。観測を行う時刻  $t$  より前のある時刻  $t_i$  に変形 ( $\Delta\varepsilon_i$ ) を与えた系に、さらに時刻  $t_2$  において新しい変形 ( $\Delta\varepsilon_2$ ) を与えたとする。時刻  $t$  において観測される力は、初めの変形によって生じた力 ( $\Delta\sigma_1$ ) に、後から与えた変形によって生じた力 ( $\Delta\sigma_2$ ) を加えた力 ( $\Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2$ ) で表すことができる。これを一般化すると、ひずみ  $\varepsilon$  を与えるとき、時刻  $t_i$  を中心とする時間  $\Delta t$  の間のひずみの増分は次のように表される。

$$\Delta\varepsilon_i = \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right)_{t=t_i} \Delta t \quad (6-1)$$

この刺激に対応する応力  $\Delta\sigma_i$  は、緩和弾性率  $E(t)$  を用いて次式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_i &= E(t - t_i) \Delta\varepsilon_i \\ &= E(t - t_i) \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right)_{t=t_i} \Delta t \end{aligned} \quad (6-2)$$

時刻  $t$  における応力  $\sigma(t)$  は、それ以前のすべての時間に発生した応力の総和であるから以下の式で表すことができる。

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t E(t - t') \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right)_{t=t'} dt' \quad (6-3)$$

この関係がボルツマンの重ね合わせの原理である。これは積分型の構成方程式であり、緩和弾性率  $E(t)$  は、刺激-応答理論の観点から応答関数 (response function) または積分核 (kernel) と呼ばれる。緩和弾性率は、物体に瞬間的にひずみ (step strain) を与え、得られた応力を与えたひずみで除することによって求められるが、ステップひずみを与えることは現実的には不可能である。因果律を考慮して、ひずみ速度一定の条件を想定すると、緩和弾性率は、応力  $\sigma(t)$  を延伸時間で微分して求

めることができる。すなわち、通常の応力-ひずみ曲線のひずみ微分曲線が緩和弾性率を与えることになる。

応力緩和挙動を説明する最も単純なモデルは、調和なばねと線形のダッシュポットを直列に組み合わせたマックスウェル (Maxwell) モデルである。この要素にステップひずみ  $\varepsilon_0$  を与えると応力はある時定数  $\tau$  で指数関数的に低下する。このとき、弾性率は次式で与えられる。

$$E(t) = \frac{\sigma_0 e^{-t/\tau}}{\varepsilon_0} \quad (6-4)$$

緩和時間と呼ばれるこの時定数  $\tau$  は、応力が初期値  $\sigma_0$  の  $1/e$  にまで緩和するのに要する時間であり、ダッシュポットの粘性定数と調和ばねの弾性定数の比で与えられる。

一般に、実在する高分子物質には数多くの緩和機構が混在しているため、緩和時間は一つとは限らない。そこで、マックスウェル要素を並列に結合させた一般化マックスウェルモデルが提案された。一般化マックスウェルモデルにおいては、すべての要素が与えたひずみだけ変形し、各要素の応力の総和が全体の応力の応答となることが仮定される。従って、このモデルの緩和弾性率は

$$E(t) = \frac{\sum \sigma_{0i} e^{-t/\tau_i}}{\varepsilon_0} \quad (6-5)$$

となり、各マックスウェル要素の緩和弾性率の和として与えられる。

次に動的粘弾性を考察する。(6-3) 式において振動ひずみ  $\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$  が与えられた場合には、応力の応答は

$$\sigma_0 e^{i\omega t} = \int_{-\infty}^t E(t-t') i\omega \varepsilon_0 e^{i(\omega t' - \delta)} dt' \quad (6-6)$$

となる。変数変換  $u = t - t'$  を施すことによって、

$$\sigma(t) = i\omega \gamma_0 e^{i\omega t} \int_0^\infty E(u) e^{-i\omega u} du \quad (6-7)$$

と書き換えられる。複素弾性率  $E^*(\omega)$  は、

$$E^*(\omega) = i\omega \mathcal{F}[E(t)] \quad (6-8)$$

によって与えられる。ただし、 $\mathcal{F}$  はフーリエ変換の演算子を表す。すなわち、緩和弾性率の値をフーリエ変換することによって動的弾性率が計算できる。また、その逆も可能である。ただし、フーリエ積分するためには、積分範囲を  $0$  から  $\infty$  としなければならない、そのため近似操作が必要となる。

以上述べたように、線形粘弾性理論の枠組みの中では、動的粘弾性、応力緩和、応力-ひずみ特性は、いずれも数学的に結ばれており、どれか一つの実験を精度よく行えば応答関数は求まり、構成方程式は完成する。

応答関数を直接求めるためには、応力緩和測定を行うことが最も自然な方法である。しかしながら、上述したように、現実的にはステップひずみを与えることが困難であるため問題がある。特に、本論文で扱うような結晶性高分子固体では、低ひずみ領域においても顕著な非線形性を示し、かつ、緩和時間の分布が幅広いため、応力緩和実験から緩和弾性率を決定するのは極めて難しい。同様に、応力-ひずみ曲線には、非線形性が強く現れているので、単純な微分操作では緩和弾性率が得られない。そのため、結晶性高分子固体の場合、極く微小なひずみを用いる動的粘弾性の測定結果から近似的に求めることが、最も現実的で精度のよい緩和弾性率の求め方となる。この近似法は、これまで数多くの研究者によって提案されている。よく知られているものに、Schwarzl<sup>38)</sup> によって提案された以下の近似式がある。

$$E(t) = E'(\omega) - 0.560 E''(\omega/2) + 0.200 E''(\omega) \Big|_{\omega=1/t} \quad (6-9)$$

### 6.1.3 戸田型ポテンシャル

本章緒言でも述べたように、結晶性高分子固体の力学的性質を現象論的に記述するにあたり、この物質は高い非調和性と塑性変形とを示す粘弾性体であることを念頭に置かなければならない。これまで非調和項の導入方法としては、マックスウェル要素にある調和ばねをひずみの高次項まで展開した非調和なばねに置き換える方法がしばしば行われてきた。これらの解析では、支配方程式を導く際にも、しばしば数学的解析の困難さから大胆な数学的近似が必要になり、その適用限界がいつも問題になってきた。そこで、本研究では、解析的に容易であり、かつ、非調和度を大幅に変えることのできる戸田型の非調和ばね<sup>39,40)</sup>を用いることにした。本節では、戸田のばねの性質について述べる。

戸田<sup>39,40)</sup>は、非線形波動であるソリトンの発現機構の理論的な研究において、極めて汎用性のある非線形ポテンシャル関数を考案した。これまで知られていた非線形波動方程式は、すべて戸田の考案した非調和関数から近似の形で導き出されることがわかっており、この非調和関数は、現在、ソリトン研究の基礎方程式として中心的役割を果たしている。

戸田型ポテンシャル  $\phi(\varepsilon)$  は、次式で与えられる指数関数型のポテンシャル関数で、第1項が斥力項、第2項が引力項を表している。

$$\phi(\varepsilon) = a\varepsilon - \frac{a}{b}(1 - e^{-b\varepsilon}) \quad (6-10)$$

ここで、 $a$ 、 $b$  は正の定数であり、この二つのパラメーターのみで剛体球ポテンシャルから調和ポテンシャルまで記述できることが大きな特長である。その様子を Fig.6-1 に示す。 $a$  と  $b$  の積が一定の条件下で、 $b$  の値が 0 に近い場合は調和ポテンシャルに近く、 $b$  が大きくなるにつれて非調和性は顕著になっていることがわかる。さらに  $b$  が無限に大きくなると最も強い非調和を表す剛体球ポテンシャルに近づく。このように  $b$  は非調和性を表すパラメーターであることがわかる。

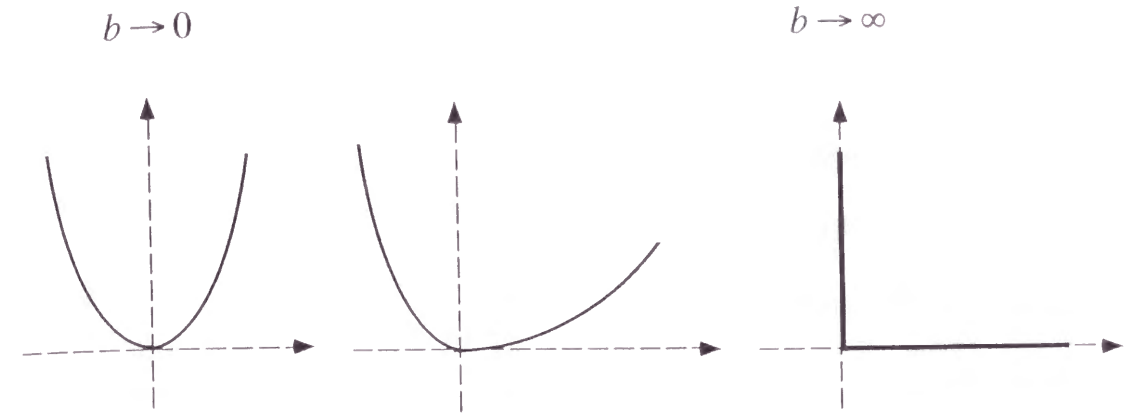


Fig.6-1 Toda-potential function in the case of  $ab=1$ .

また、(6-10) 式の指数関数をひずみで展開すると、

$$\phi(\varepsilon) = \frac{1}{2}ab\varepsilon^2 - \frac{1}{3!}ab^2\varepsilon^3 + \frac{1}{4!}ab^3\varepsilon^4 - \dots \quad (6-11)$$

となり、ひずみの高次項が現れてくる。 $b$  の値が小さくなるとこの関数は調和型のポテンシャル関数になり、また、 $b$  の値が大きくなるとひずみの高次項の寄与が増大することがこの展開式からもわかる。さらに、(6-10) 式をひずみ  $\varepsilon$  で微分すると応力  $\sigma(\varepsilon)$  が計算できる。

$$\sigma(\varepsilon) = a(1 - e^{-b\varepsilon}) \quad (6-12)$$

応力をさらにひずみで微分するとひずみ  $\varepsilon$  における弾性率  $E(\varepsilon)$  が得られる。

$$E(\varepsilon) = abe^{-b\varepsilon} \quad (6-13)$$

ここで、ひずみを 0 に補外することによって、ヤング率  $E_0$  を求めることができる。

$$E_0 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left( \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right) = ab \quad (6-14)$$



このように、ヤング率は二つのパラメーターの積で表される。また、非調和性は、グリューナイゼン定数 (Grüneisen constant)<sup>41-43)</sup>  $\gamma_G$  と呼ばれるパラメーターで記述される。そのグリューナイゼン定数は、次式によって求めることができる。

$$\gamma_G = -\frac{1}{2} \frac{d \ln E}{d \varepsilon} = \frac{b}{2} \quad (6-15)$$

このように、 $b$  がグリューナイゼン定数と直接関係づけられていることがわかる。また、パラメーター  $b$  を介して、非調和性の強い物質はヤング率が高いことが予測される。結果として、この非線形ばねを用いた応力-ひずみ曲線は、以下の式で表される。

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{E_0}{2\gamma_G} (1 - e^{-2\gamma_G \varepsilon}) \quad (6-16)$$

これを  $\varepsilon$  に関して展開すると

$$\sigma(\varepsilon) = E_0 \varepsilon - E_0 \gamma_G \varepsilon^2 + \frac{2}{3} E_0 \gamma_G^2 \varepsilon^3 - \frac{1}{3} E_0 \gamma_G^3 \varepsilon^4 + \dots \quad (6-17)$$

となり、弾性率の高次項はグリューナイゼン定数の大きさに関係することが確認できる。また、非調和なばね振動は、熱膨張を説明することができる。すなわち、Fig.6-2 に示すように、ポテンシャル関数が非対称性であるため、温度上昇に伴って振動子の平均の位置が高ひずみ側にずれ、系の熱膨張をもたらすのである。

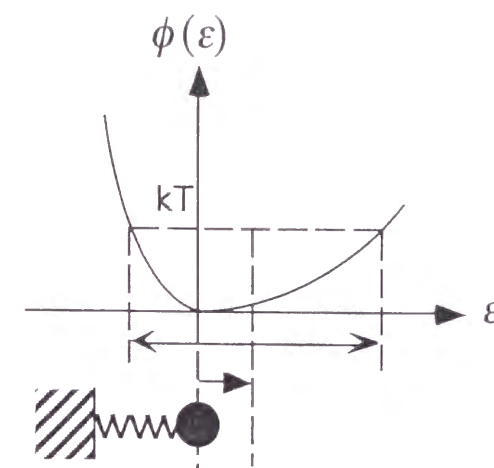


Fig.6-2 Schema of an harmonic potential function  $\phi(\varepsilon)$ .

## 6.2 非線形構成方程式

緩和時間に分布がある一般化マックスウェルモデルを考え、このモデルで用いられる線形ばねの代わりに上述の戸田ポテンシャル型の非線形ばねを導入する。

Fig.6-3 にその力学モデルを示す。

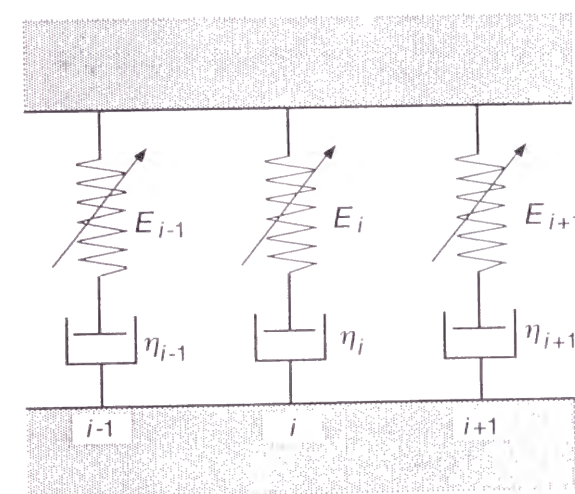


Fig.6-3 Generalized nonlinear Maxwell elements.

また、本研究では、簡単のために以下の仮定を行った。(1) 物質の非線形性は変形のタイムスケールに依存せず、 $\gamma_G$  はすべての要素で等しい。(2) 断面積は変化せず、応力はすべて公称応力によって与えられる。なお、本論文では変形の初期領域を取り扱うため、(2) の仮定により生じる誤差はほとんど無視できる。

このとき  $i$  番目の要素のヤング率  $E_{0i}$  は (6-14) 式より、

$$E_{0i} = a_i b \quad (6-18)$$

となり、(6-15) 式より

$$a_i = E_{0i} / 2\gamma_G \quad (6-19)$$

となる。その結果、 $i$  番目の非線形マックスウェル要素の運動方程式は、以下の微分方程式で与えられる。

$$\left(1 + \frac{\tau_i}{1 - \sigma_i/a_i} \frac{d}{dt}\right) \sigma_i = \tau_i E_{0i} \dot{\varepsilon} \quad (6-20)$$

ここで  $\tau_i$  は  $i$  番目の要素の緩和時間である。計算を簡単に行うために

$$\sigma_{ri} = \sigma_i / a_i = 1 - e^{-2\gamma_G \varepsilon} \quad (6-21)$$

で定義される無次元の還元応力  $\sigma_{ri}$  を導入する。すると (6-20) 式は以下のように簡単に表される。

$$\left(1 + \frac{\tau_i}{1 - \sigma_{ri}} \frac{d}{dt}\right) \sigma_{ri} = 2\tau_i \gamma_G \dot{\varepsilon} \quad (6-22)$$

ここで、 $J_r = 1/(1 - \sigma_r)$  とすると、(6-22) 式は次のように書き換えられる。

$$\dot{J}_r + P(t) J_r = \tau^{-1} \quad (6-23)$$

ただし、 $P(t) = \tau^{-1}(1 - 2\tau\gamma_G \dot{\varepsilon})$  である。(6-23) 式はベルヌイの微分方程式となり、解析的に解くことができる。すなわち、 $J_r$  は以下の式で表される。

$$J_r = e^{-\int_0^t P(t') dt'} \cdot \left[ \tau^{-1} \int_0^t e^{\int_0^{t'} P(t'') dt''} dt' + C_k \right] \quad (6-24)$$

ここで、 $C_k$  は初期条件で決定される定数である。 $t = 0$  においてある一定のひずみを与えた際の応力緩和を想定すると、(6-24) 式は

$$J_r = 1 + (C_k - 1) e^{-t/\tau} \quad (6-25)$$

となり、緩和応力は次式に従う。

$$\frac{\sigma_i}{a_i - \sigma_i} = \frac{\sigma_{0i}}{a_i - \sigma_{0i}} e^{-t/\tau_i} \quad (6-26)$$

ここで  $\sigma_{0i}$  は  $t = 0$  における応力を表す。ステップひずみに対する要素の応答を考慮すると、初期応力  $\sigma_{0i}$  は

$$\sigma_{0i} = a_i (1 - 2e^{-2\gamma_G \varepsilon}) \quad (6-27)$$

となり、(6-27) 式を (6-26) 式に代入すると以下の式が得られる。

$$\sigma_i = \frac{a_i (1 - 2e^{-2\gamma_G \varepsilon}) e^{-t/\tau_i}}{1 - (1 - 2e^{-2\gamma_G \varepsilon}) (1 - e^{-t/\tau_i})} \quad (6-28)$$

したがって、 $i$  番目の非線形マックスウェル要素の緩和弾性率は、(6-28) 式をひずみ  $\varepsilon$  で微分することによって得られ、

$$E_i(t; \varepsilon) = \frac{E_{0i} 2e^{-2\gamma_G \varepsilon} e^{-t/\tau_i}}{\left[1 - \left(1 - 2e^{-2\gamma_G \varepsilon}\right) \left(1 - e^{-t/\tau_i}\right)\right]^2} \quad (6-29)$$

となる。(6-29) 式の総和が、非線形マックスウェルモデルの積分型構成方程式の応答関数となる。また、 $\varepsilon$  が十分に小さければ、(6-29) 式は以下のように表される。

$$E_i(t; \varepsilon) = E_{0i} e^{-2\gamma_G \varepsilon} e^{-t/\tau_i} \quad (6-30)$$

線形の緩和弾性率  $E(t)$  が

$$E(t) = \sum_i E_{0i} e^{-t/\tau_i} \quad (6-31)$$

で定義されることを考慮すると、非線形緩和弾性率  $E(t; \varepsilon)$  は、線形の緩和弾性率と非調和性に起因したひずみに依存する項との積で表すことができる。

$$E(t; \varepsilon) = \sum_i E_i(t; \varepsilon) = E(t) \Gamma(\varepsilon) \quad (6-32)$$

ここで、ひずみに依存する項

$$\Gamma(\varepsilon) = e^{-2\gamma_G \varepsilon} \quad (6-33)$$

を以下 "非調和関数" と呼ぶことにする。

以前から、結晶性高分子固体の非線形緩和弾性率は、ひずみに依存する項と時間に依存する項との積で表されることが経験的に知られていたが<sup>32,33,36,44,45)</sup>、本モデルはこれらの実験事実と矛盾しない。

次に、一定の速度で伸長ひずみが与えられた場合を考える。ステップひずみ  $\Delta\varepsilon$  によって生じた応力  $\Delta\sigma$  は、以下の式で表される。

$$\Delta\sigma(t) = E(t-t') \exp\left[-2\gamma_G \sum_{t'} \Delta\varepsilon(t')\right] \Delta\varepsilon(t') \quad (6-34)$$

本理論では、時間に依存する項は線形であるので、(6-3) 式と同様に重ね合わせの原理によって、時刻  $t$  における応力  $\sigma(t)$  は以下の積分型の式で記述できる。

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t E(t-t') \Gamma(\varepsilon) \left(\frac{d\varepsilon}{dt'}\right) dt' \quad (6-35)$$

さて、結晶性高分子固体にわずかな変形を与えても、除荷後、完全に元の大きさに回復することは少なく、非回復性の変形として定義される塑性変形を生じることが知られている。すなわち、結晶性高分子を変形すると、応力の発現に寄与しない変形が存在する。ここでは与えられた変形のうち、応力の発現に直接関与する成分を "有効ひずみ"、関与しない成分を "塑性ひずみ" と定めることにする。したがって、これまでの式中に用いられてきた  $\varepsilon$  は有効ひずみである。塑性変形を生じるとひずみは過大に見積られるため、変形量と応力との関係が非線形になる。多くの金属材料では、弾性限界 (elastic limit) (塑性変形を開始するひずみとして定義され、降伏点 (yield point) に相当する) までは完全弾性体として振る舞い、その後、塑性変形を生じるため、弾性変形領域と塑性変形領域とを明瞭に区別できる。しかしながら、第5章でも示されたように、結晶性高分子固体の場合には、変形初期から粘弾性挙動に加えて塑性変形機構が混在した複雑な非線形挙動を示す。

ここで、時刻  $t$  の瞬間に与えられるひずみ  $\gamma$  のうち、有効ひずみとして材料に加えられる分率を瞬間有効ひずみ分率  $\psi(t)$  と定義すると、以下の関係式が得られる。

$$d\varepsilon = \psi(t) d\gamma \quad (6-36)$$

(6-36) 式で  $\psi$  が 0 の場合には、与えたひずみのすべてが塑性的に費やされ応力は発現しない。また、 $\psi$  が 1 の場合には、与えたひずみのすべてが応力発現に有効なひ



ずみとなる。

非線形弾性と塑性変形とを考慮すると、同様に時刻  $t$  における応力  $\sigma(t)$  は以下の式で記述される。

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t E(t-t') \Gamma(\varepsilon) \dot{\gamma} \psi(t') dt' \quad (6-37)$$

さて、ひずみがあまり大きくない範囲を取り扱う限り、引張速度が一定であればひずみ速度も一定であると近似することができる。ひずみ速度を  $R$  とし、時刻  $t=0$  で変形を開始したとすると (6-37) 式は

$$\sigma(t)/R = \int_0^t E(t-t') \Gamma(\varepsilon) \psi(t') dt' \quad (6-38)$$

となる。これはヴォルテラ型の積分方程式である。それ故、ラプラス変換を用いて  $\psi(t)$  を求めることが可能である。

$$\psi(t) = \frac{1}{R} \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{\mathcal{L}[\sigma(t)]}{\mathcal{L}[E(t;\varepsilon)]} \right] \quad (6-39)$$

ただし、 $\mathcal{L}^{-1}$  は逆ラプラス変換の演算子を表す。

また、(6-32) 式で与えられる緩和弾性率  $E(t;\varepsilon)$  のフーリエ変換を施してみる。

$$\mathcal{F}[E(t;\varepsilon)] = \mathcal{F}[E(t)\Gamma(\varepsilon)] = (i\omega)^{-1} E^*(\omega) \Gamma(\varepsilon) \quad (6-40)$$

ここで、 $E^*(\omega)$  は線形の動的粘弾性測定より決定される複素弾性率である。したがって、任意の延伸時間 ( $t = \gamma / R$ ) での非調和関数  $\Gamma(\varepsilon)$  は、その時点での複素弾性率  $E^*(\omega)_{t=t}$  と変形前の複素弾性率  $E^*(\omega)_{t=0}$  との比によって与えられる。

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{|E^*(\omega)|_{t=t}}{|E^*(\omega)|_{t=0}} \quad (6-41)$$

任意の時間における応力  $\sigma(t)$  とその時点における非調和関数  $\Gamma(\varepsilon)$  がわかると、(6-39) 式より瞬間有効ひずみ分率  $\psi(t)$  を決定することができる。さらに、その時点での有効ひずみ  $\varepsilon$  が以下の式から計算できる。

$$\varepsilon = R \int_0^t \psi(t') dt' \quad (6-42)$$

任意の延伸時間での有効ひずみ  $\varepsilon$  が決定されることによって、非調和関数  $\Gamma(\varepsilon)$  の  $\varepsilon$  依存性が得られ、(6-33) 式よりグリューナイズン定数を見積ることができる。また、塑性変形分率  $\phi_{pl}(t)$  は、以下の式で与えられる。

$$\phi_{pl}(t) \equiv \frac{\gamma - \varepsilon}{\gamma} \quad (6-43)$$

## 6.3 実 験

### 6.3.1 試 料

本章の研究には、ポリプロピレン (PP) および PP とエチレン-1-ヘキセン共重合体 (EHR) とのブレンドを用いた。試料の特性などに関しては、第 4 章および第 5 章に述べたので省略する。

### 6.3.2 測 定

応力緩和の測定には、強制振動型動的粘弾性測定装置 (レオロジ社製、DVE V-4)

を用いた。厚さ 0.2 mm、初期長 10 mm の短冊型の試験片に 0.57 mm/min の速度でステップひずみを与え、その後の応力を測定した。また、同一の装置を用いて、動的引張弾性率  $E'$ 、 $E''$  の周波数依存性を測定した。測定温度は 253 – 393 K、測定周波数は 0.01 – 200 Hz である。さまざまな温度で得られた  $E'$ 、 $E''$  の周波数依存性を横軸および縦軸に移動して合成曲線を得た。また、延伸過程における動的引張弾性率を評価する目的で、一方のチャックを等速で移動させながら他方のチャックを同じ方向に振動できるように本装置を改良した。本装置を用いると時刻  $t$  におけるひずみ  $\gamma(t)$  は、以下の式で表される。

$$\gamma(t) = \gamma_{cl}(t) + \gamma_{os}(t) \sin \omega t \quad (6-44)$$

ただし、 $\omega$  は振動変形の角速度、また、 $\gamma_{cl}(t)$ 、 $\gamma_{os}(t) \sin \omega t$  は、伸長ひずみ、振動ひずみをそれぞれ表す。さらに、 $\gamma_{cl}(t)$ 、 $\gamma_{os}(t)$  は、以下の式でそれぞれ記述される。

$$\gamma_{cl}(t) = \dot{\gamma} t \quad (6-45)$$

$$\gamma_{os}(t) = \frac{\gamma_{os}}{1 + \dot{\gamma} t} \quad (6-46)$$

$\dot{\gamma}$  は伸長変形のひずみ速度、 $\gamma_{os}$  は振動変形の振幅を表す。ここで、以下の関係が満たされるならば、フーリエ展開したひずみの基本波成分は (6-44) 式と一致する。

$$\dot{\gamma} \frac{2\pi}{\omega} \ll 1 \quad \text{or} \quad \frac{\dot{\gamma}}{f} \ll 1 \quad (6-47)$$

ただし、 $f (= \omega/2\pi)$  は周波数である。このことは、リサージュ図形が閉じた楕円であるとみなすことができるならば、(6-47) 式の関係が満たされていることを意味している。(6-47) 式の関係を満たしながら、ひずみが (6-44) 式に従うならば、応力  $\sigma(t)$  を以下のようにフーリエ展開できる。

$$\sigma(t) = a_0(t)/2 + \sum_n a_n(t) \sin n\omega t + \sum_n b_n(t) \cos n\omega t \quad (6-48)$$

ここで右辺第 1 項および基本波成分は、以下の式で与えられる。

$$a_0(t) = \frac{\omega}{\pi} \int_t^{2\pi/\omega+t} \sigma(t') dt' \quad (6-49)$$

$$a_1(t) = \frac{\omega}{\pi} \int_t^{2\pi/\omega+t} \sigma(t') \sin \omega t' dt' \quad (6-50)$$

$$b_1(t) = \frac{\omega}{\pi} \int_t^{2\pi/\omega+t} \sigma(t') \cos \omega t' dt' \quad (6-51)$$

振動変形によって生じた複素応力の絶対値  $|E^*(\omega)|$ 、貯蔵弾性率  $E'$ 、損失弾性率  $E''$ 、位相差  $\delta$  は、それぞれ以下の式で計算できる。

$$|E^*(\omega)| = \frac{[a_1(t)^2 + b_1(t)^2]^{1/2}}{\gamma_{os}(t)} \bigg|_{t=\gamma/\dot{\gamma}} \quad (6-52)$$

$$E' = |E^*(\omega)| \cos \delta \quad (6-53)$$

$$E'' = |E^*(\omega)| \sin \delta \quad (6-54)$$

$$\delta = \cos^{-1} \left\{ a_1(t) / [a_1(t)^2 + b_1(t)^2]^{1/2} \right\} \quad (6-55)$$

伸長変形と振動変形の同時測定には、短冊型の試験片を用いた。試験条件は、伸長速度 1.0 mm/min、伸長前のチャック間距離 20 mm、振動変形の周波数 100 Hz、振幅 10  $\mu\text{m}$  である。得られた応力をフーリエ変換し、その基本波成分から  $E'$ 、 $E''$  を求めた。測定温度は 298、313、333、353 K である。なお、振動変形のひずみは 0.1 以下である。測定に先立ち、振動変形は伸長変形に起因する応力に影響を及

ばさないことを確認した。また、振動変形によって生じた応力と振動ひずみのリサージュ図形は閉じた楕円とみなすことができた。

## 6.4 結果と考察

### 6.4.1 ポリプロピレンの測定結果およびその妥当性

Fig.6-4 に PP の応力、およびこれと同時に測定された複素弾性率の絶対値  $|E^*|$  の伸長時間依存性を示す。本実験の測定範囲では、応力は単調に増加し、また、ネッキングや白化などは観測されなかった。図より明らかなように、 $|E^*|$  は延伸直後に大きく低下し、その後も緩やかに低下しつづける。また、測定温度が高くなると  $|E^*|$  の変化は小さくなる。

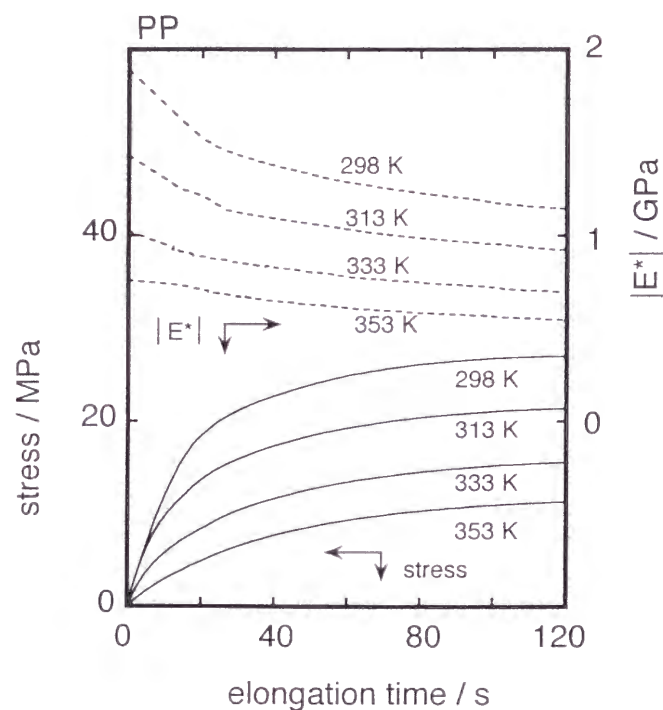


Fig.6-4 Variation of absolute value of complex dynamic modulus  $|E^*|$  (dashed lines) as well as of stress (solid lines) with elongational time for PP at various temperatures.

応力-ひずみ曲線、線形の緩和弾性率、延伸過程の複素弾性率より、(6-39) 式に従って瞬間有効ひずみ分率  $\psi$  の伸長時間依存性を計算した。なお、線形の緩和弾性率は、動的弾性率の周波数依存性から (6-9) 式を用いて決定した。得られた  $\psi$  より (6-42)、(6-43) 式に従って塑性変形分率  $\phi_{pl}$  を求めた。その結果を Fig.6-5 に示す。

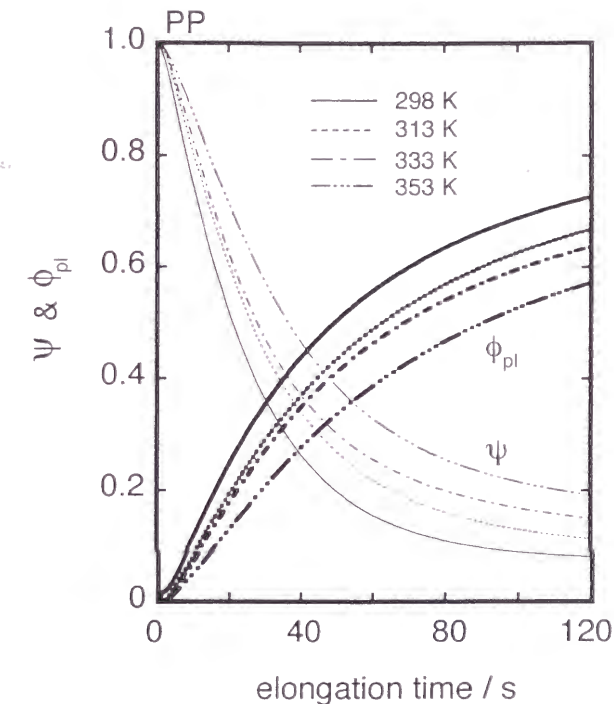


Fig.6-5 Variation of transient effective strain fraction  $\psi$  (thin lines) and plastic strain fraction  $\phi_{pl}$  (bold lines) with elongational time for PP at various temperatures.

図中の細線は  $\psi$  を、太線は  $\phi_{pl}$  をそれぞれ表す。変形開始点では  $\psi$  は 1 に近く、与えたひずみ  $\gamma$  のほとんどが応力発現に有効なひずみとして作用していることがわかる。その結果、 $\phi_{pl}$  は 0 に近い値を示す。しかしながら、伸長時間が長くなるにつれて (ひずみが大きくなるにつれて)  $\psi$  は急激に低下し、与えたひずみが塑性的に費されるようになる。 $\psi$  の低下は短時間 (低ひずみ) 領域で特に著しい。また、測定温度が低いほど  $\psi$  は低い値を示す。 $\psi$  が低下すると共に  $\phi_{pl}$  は増加し、伸長時間 120 秒 (ひずみ 0.1) の地点では、 $\phi_{pl}$  は 0.6 から 0.7 程度の値を示す。本結果より、塑性変形は、応力-ひずみ曲線に極めて重要な影響を及ぼすことが明らかになった。



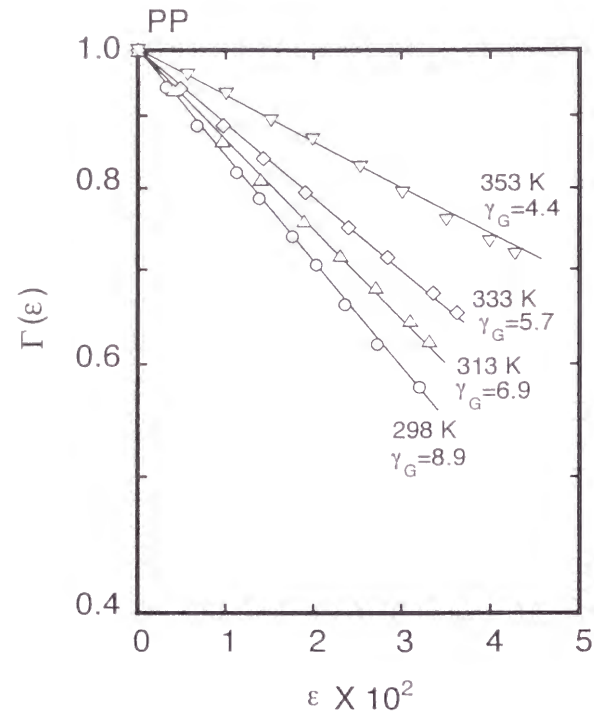


Fig.6-6 Effective strain dependence of anharmonic function  $\Gamma(\varepsilon)$  for PP at various temperatures.

Fig.6-6 には、非調和関数  $\Gamma(\varepsilon)$  の有効ひずみ依存性を示す。なお、 $\varepsilon$  は (6-42) 式に従って得られた値である。測定を行ったすべての温度において、 $\varepsilon$  と  $\Gamma(\varepsilon)$  の対数は直線で近似できることが明らかである。本結果は、 $\varepsilon$  と  $\Gamma(\varepsilon)$  の関係が (6-33) 式に従うことを示しており、非調和性の定式化において戸田ポテンシャル型の関数を用いた本取り扱いの妥当性を示唆している。さらに、(6-33) 式に従い、直線の傾きからグリュナイゼン定数  $\gamma_G$  を決定できることになる。その結果、298 K における PP のグリュナイゼン定数は 8.9 であることがわかった。この値は、これまでに報告されている値 (298 K で 9.0 程度)<sup>10,43)</sup> に極めて近い。

このように伸長変形と振動変形を同時に与え、その応答を解析することにより、力学的非線形挙動の要因である非調和性と塑性変形とを定量化することができる。

Fig.6-7 には、PP の非線形緩和弾性率  $E(t; \gamma)$  を示す。図中の実線は、動的引張弾性率の周波数依存性から (6-9) 式に従って計算された線形の緩和弾性率  $E(t)$  を、数字は与えたステップひずみの大きさをそれぞれ表す。また、図中の○は実験結果を、

破線は線形の緩和弾性率  $E(t)$  を縦軸に沿って移動した曲線を表す。破線は実験結果とほぼ一致していることがわかる。異なるひずみの下で得られた緩和弾性率が縦軸に沿って移動するだけで重なり合うということは、非線形領域における力学的な緩和挙動が、時間に依存する項とひずみに依存する項との積で表されることを意味している。

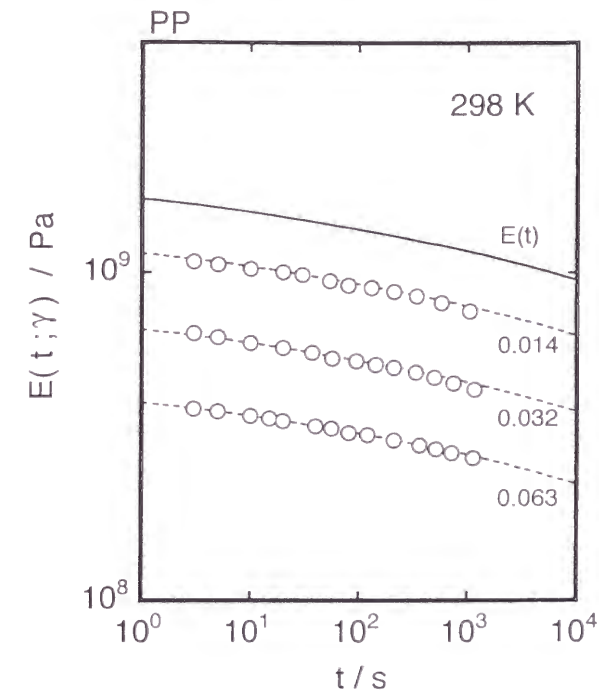


Fig.6-7 Nonlinear relaxation moduli  $E(t; \gamma)$  for PP at 298 K. Open symbols denote experimental values, solid line the linear relaxation modulus  $E(t)$  calculated by Schwarzl method (Eq.6-9), dashed lines the curves obtained by the vertical shift of the linear relaxation modulus  $E(t)$ , and numerals the applied step strain levels.

#### 6.4.2 ポリプロピレン/エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体

##### ブレンドへの適用

本章で述べた非線形構成方程式は、(6-32) 式に示されたように、非線形緩和弾性率が時間に依存する項とひずみに依存する項との積で表される場合にのみ適用可能である。本研究においても PP の場合には、Fig.6-7 に示したように (6-32) 式の成立

が確認されたが、PP と EHR とのブレンドでは、(6-32) 式が満たされるか否か不明である。そこで、6.2 節で述べた非線形構成方程式 ((6-37) 式) のブレンド試料に対する適用性を判断する目的で、非線形緩和弾性率を測定した。

Fig.6-8 には PP/EHR33 (70/30) の非線形緩和弾性率を、Fig.6-9 には PP/EHR51 (70/30) の非線形緩和弾性率を示す。図中の実線は動的弾性率の周波数依存性より (6-9) 式を用いて計算された線形の緩和弾性率を、数字は与えたひずみの大きさをそれぞれ表す。また、破線は実線を縦軸に沿って移動して得られた曲線である。図より明らかなように、ブレンドの場合においても、本ひずみの範囲では、非線形緩和弾性率は時間に依存する項とひずみに依存する項との積で表される。同様の結果は、ブレンド比率が異なる系でも確認された。すなわち、PP と EHR とのブレンドは、6.2 節で述べた非線形構成方程式に基づいた解析を行うことが可能である。

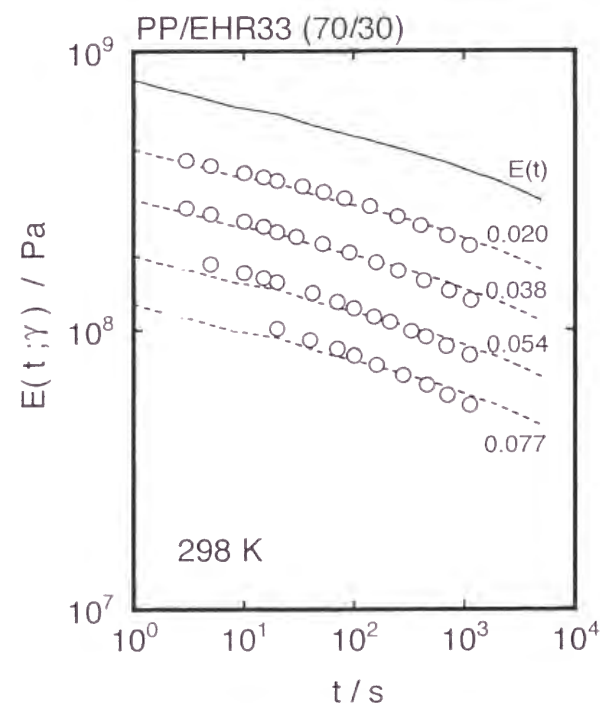


Fig.6-8 Nonlinear relaxation moduli  $E(t; \gamma)$  for PP/EHR33 (70/30) at 298 K. Open symbols denote experimental values, solid line the linear relaxation modulus  $E(t)$ , dashed lines the curves obtained by the vertical shift of the linear relaxation modulus  $E(t)$ , and numerals the applied step strain levels.

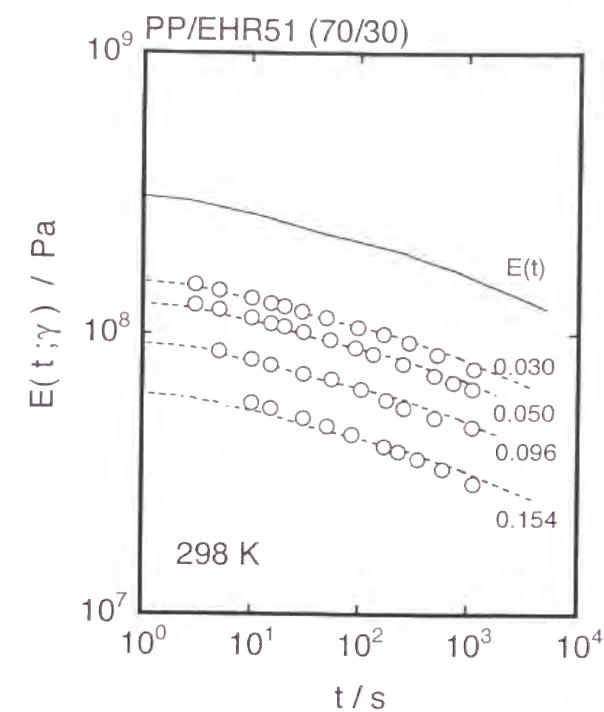


Fig.6-9 Nonlinear relaxation moduli  $E(t; \gamma)$  for PP/EHR51 (70/30) at 298 K. Open symbols denote experimental values, solid line the linear relaxation modulus  $E(t)$ , dashed lines the curves obtained by the vertical shift of the linear relaxation modulus  $E(t)$ , and numerals the applied step strain levels.

Fig.6-10 には、応力の伸長時間依存性を示す。測定温度は 298 K である。また、前節と同様の方法で算出された塑性変形分率  $\phi_{pl}$  の伸長時間依存性を Fig.6-11 に示す。いずれの試料においても  $\phi_{pl}$  は延伸と共に単調に増加している。また、非相溶系ブレンドの  $\phi_{pl}$  は PP とほぼ同じ値を示しているのに対して、相溶系ブレンドの  $\phi_{pl}$  は EHR 分率の増加と共に低下していることがわかる。すなわち、相溶系ブレンドでは、EHR 分率の増加と共に塑性変形が生じにくくなっていることが明らかである。

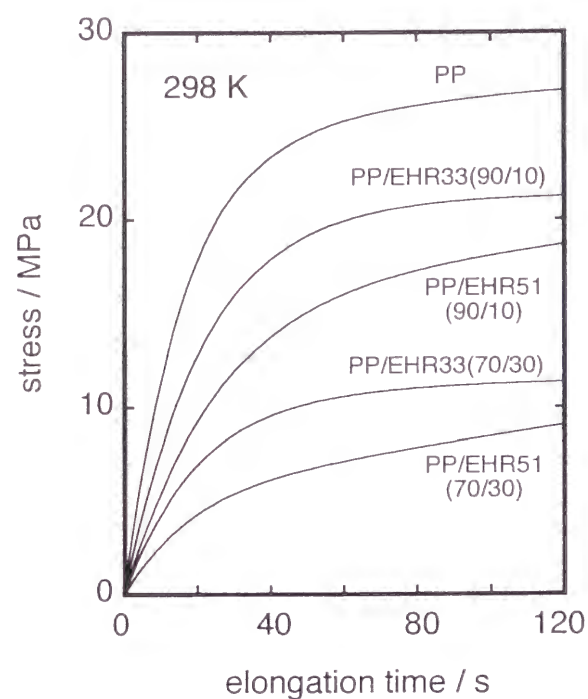


Fig.6-10 Growth of stress for PP and PP/EHR blends at 298 K.

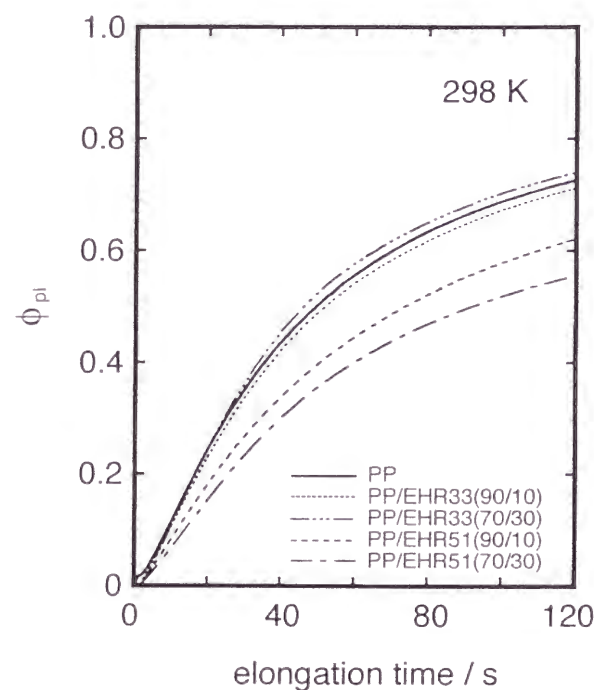


Fig.6-11 Variation of plastic strain fraction  $\phi_{pl}$  with elongational time for PP and PP/EHR blends at 298 K.

Fig.6-12 には、353 K における塑性変形分率  $\phi_{pl}$  を示す。PP/EHR33 (70/30) を除くすべての試料の  $\phi_{pl}$  は、298 K における  $\phi_{pl}$  よりも低い値を示している。また、PP/EHR33 (70/30) の  $\phi_{pl}$  は、298 K における  $\phi_{pl}$  とほぼ同じ値である。さらに、PP/EHR33 (90/10) の  $\phi_{pl}$  は PP の  $\phi_{pl}$  とほぼ同じ値を示しているのに対して、相溶系ブレンドの  $\phi_{pl}$  は EHR 分率の増加と共に低下している。このように塑性変形分率は、試料の相構造および測定を行った温度に大きな影響を受けることが明らかになった。

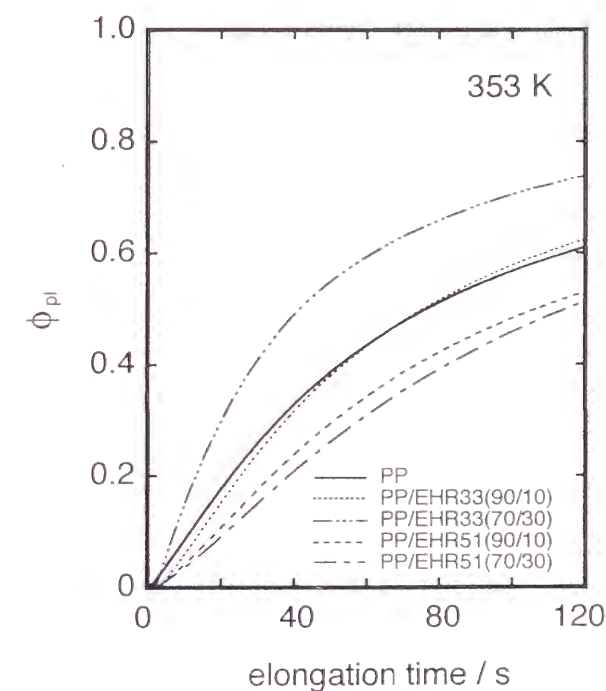


Fig.6-12 Variation of plastic strain fraction  $\phi_{pl}$  with elongational time for PP and PP/EHR blends at 353 K.

Fig.6-13 には、伸長ひずみ 0.1 (伸長時間 120 秒に相当) における塑性変形分率  $\phi_{pl}$  の温度依存性を示す。PP/EHR33 (70/30) の  $\phi_{pl}$  は、ほとんど温度に依存していないのに対して、その他の試料の  $\phi_{pl}$  は温度の上昇と共に低下し、塑性変形を生じにくくなっていることがわかる。また、相溶系ブレンドは、いずれの温度においても PP より塑性変形を生じにくい。



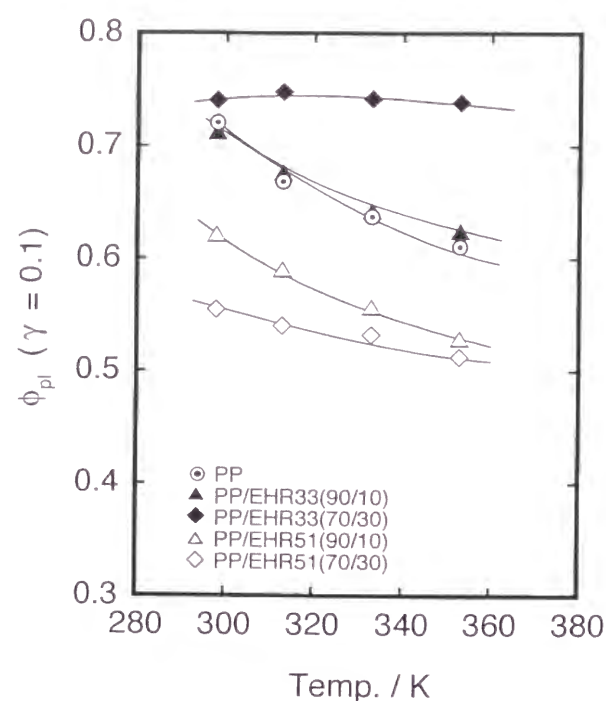


Fig.6-13 Temperature dependence of plastic strain fraction  $\phi_{pl}$  at applied elongational strain  $\gamma=0.1$  (or elongational time = 120 s) for PP and PP/EHR blends.

なお、弾性率の高い材料は非線形性が強く、小さい変形の下でも塑性変形や破壊を生じやすいことが経験的に知られている。また、このことは、(6-15) 式と (6-18) 式からも予想される。そこで、応力-ひずみ曲線の初期の傾きからヤング率  $E_0$  を求め、ヤング率と  $\gamma = 0.1$  における塑性変形分率  $\phi_{pl}$  との関係を調べた。その結果を Fig.6-14 に示す。図には、298、313、333、353 K の各温度における実験結果がプロットされている。図より明らかなように、測定温度が低いほどヤング率が高く塑性変形を生じやすい傾向にあるものの、その温度依存性は PP、相溶系ブレンド、非相溶系ブレンドの順で大きく異なる。すなわち、同程度のヤング率を示す試料であっても、相溶系ブレンドは塑性変形しにくく、非相溶系ブレンドは容易に塑性変形する。これらの結果は、第 5 章において得られた結果からも支持される。

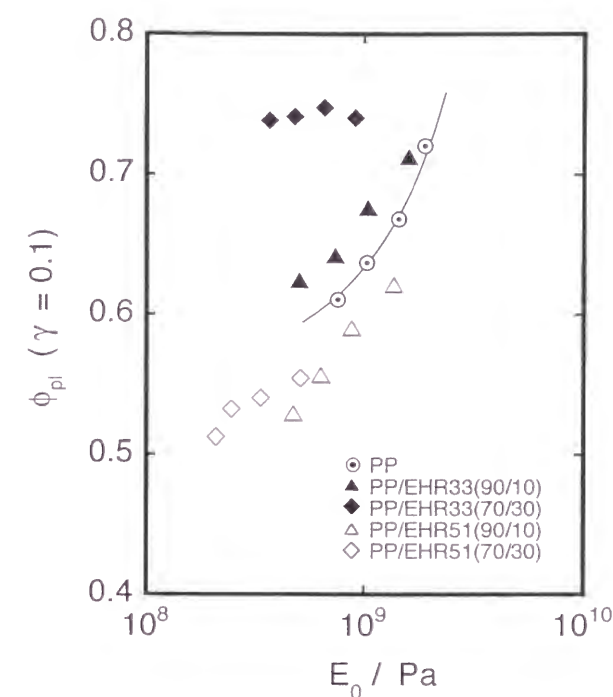


Fig.6-14 Young's modulus  $E_0$  dependence of plastic strain fraction  $\phi_{pl}$  at applied elongational strain  $\gamma=0.1$  (or elongational time = 120 s) for PP and PP/EHR blends.

Fig.6-15 には、非調和関数  $\Gamma(\epsilon)$  の有効ひずみ依存性を示す。相溶系ブレンドでは PP と同様に  $\Gamma(\epsilon)$  の対数と  $\epsilon$  の関係を直線で表すことができるのに対して、非相溶系ブレンドでは  $\epsilon$  が大きくなると測定結果が直線から下方へ逸脱していることがわかる。本結果より、非相溶系ブレンドでは、巨視的なひずみが小さい場合でも局所的に大きなひずみを生じていることが推測される。これは、分散相の存在によって発生する応力集中に起因した現象であると考えられる。また、相溶系ブレンド、非相溶系ブレンド共に、EHR 分率の増加と共に直線の傾きは小さくなることが明らかである。さらに、同一のブレンド比率では、相溶系ブレンドの傾きの方が非相溶系ブレンドの傾きよりも小さい。

Fig.6-16 には、グリュナイゼン定数  $\gamma_G$  の温度依存性を示す。 $\gamma_G$  は測定温度が高くなるにつれて低下し、353 K では 2 から 4 程度の値になる。また、 $\gamma_G$  の高い試料ほど、その温度依存性が大きい。

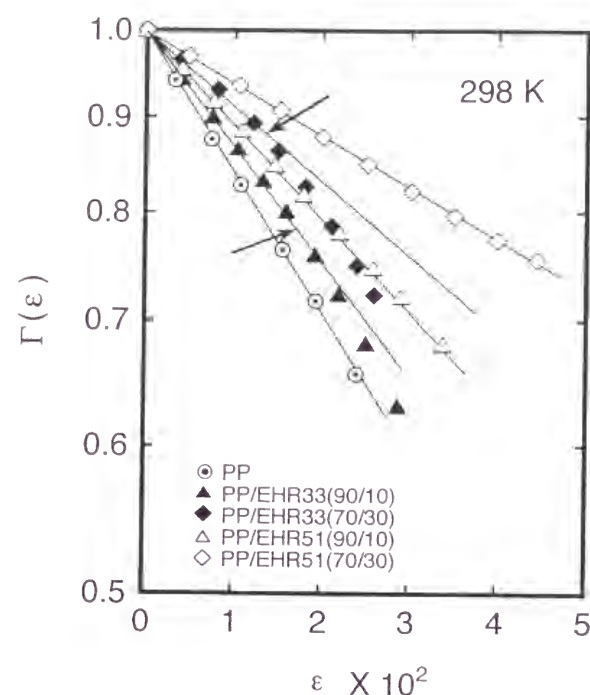


Fig.6-15 Effective strain dependence of anharmonic function  $\Gamma(\varepsilon)$  for PP and PP/EHR blends at 298 K. The allows indicate deviation points of experimental values (symbols) from the straight lines in the figure.

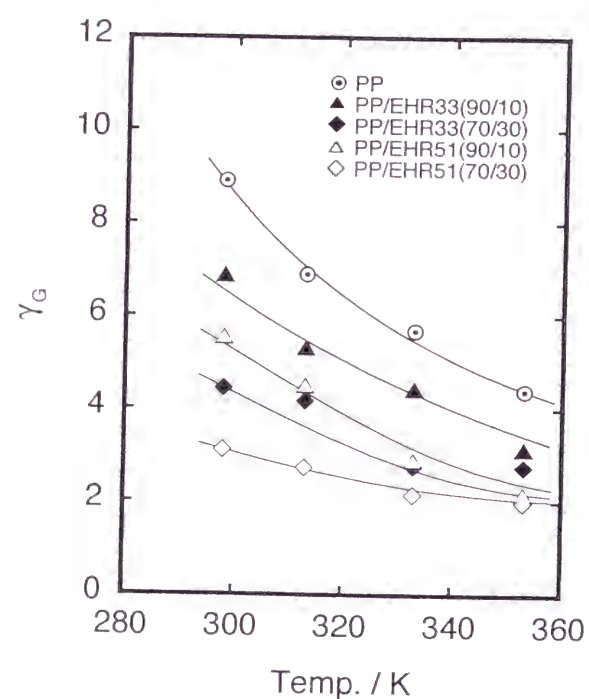


Fig.6-16 Temperature dependence of Grüneisen constant  $\gamma_G$  for PP and PP/EHR blends.

Fig.6-17 には、グリュナイゼン定数  $\gamma_G$  のヤング率  $E_0$  依存性を示す。(6-18) 式で理論的にも示唆されているように、 $\gamma_G$  は相構造にかかわらずヤング率によって整理できることが明らかになった。すなわち、本章で取り扱った PP 系ブレンドの非調和性は、材料の弾性率によって決定される。

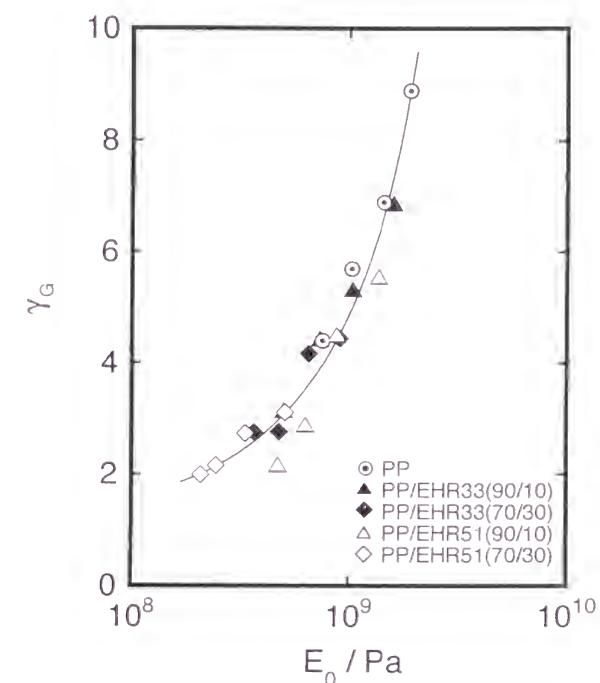


Fig.6-17 Young's modulus  $E_0$  dependence of Grüneisen constant  $\gamma_G$  for PP and PP/EHR blends.

第 5 章では赤外スペクトルの吸収帯の極大位置が延伸と共に低波数側へシフトすることを示し、さらにそのシフト量から分子間ポテンシャルの非調和性の尺度となる非調和性パラメター  $\delta_G$  を求めた。Fig.6-18 に示すように、第 5 章で得られた非調和性パラメター  $\delta_G$  は、本章で求められたグリュナイゼン定数  $\gamma_G$  とよく対応している。

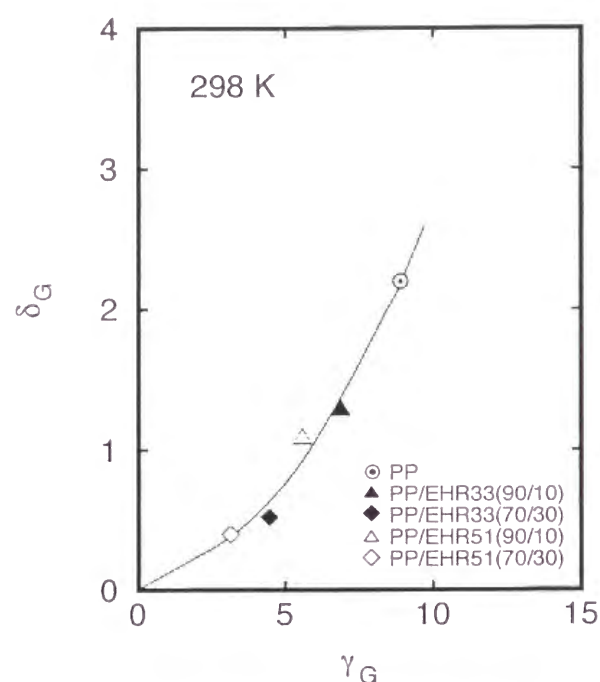


Fig.6-18 Relation between Grüneisen constant  $\gamma_G$  and anharmonic parameter  $\delta_G$  obtained by the IR spectra.

## 6.5 結 論

結晶性高分子固体の力学的非線形性を物質の非調和性と塑性変形による非線形性とに分離して非線形の構成方程式を導き、応力-ひずみ曲線を考察した。この構成方程式を用いて、ポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体とのブレンドの応力-ひずみ曲線を解析した。その結果、相溶系ブレンドでは塑性変形を生じにくく、非相溶系ブレンドでは塑性変形を生じやすいことが明らかになった。また、相溶系ブレンドでは温度の上昇と共に塑性変形を生じにくくなるが、非相溶系ブレンドでは温度にほとんど依存しないことがわかった。また、変形初期における非線形性は相構造に依存せず、ヤング率によってほぼ決定される。しかしながら、非相溶系ブレンドでは、変形が進行するにつれて非線形性は顕著になる。これは局所的に変形が進行するためであると考えられる。

## 参考文献

- 1) C. K. Wu and M. Nical, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **17**, 274 (1972).
- 2) C. K. Wu, G. Jura, and M. Shen, *J. Appl. Phys.*, **43**, 4348 (1972).
- 3) R. S. Bretzlaff and R. P. Wool, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5964 (1981).
- 4) R. P. Wool, R. S. Bretzlaff, and R. H. Boyd, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1039 (1984).
- 5) Y. L. Lee, R. S. Bretzlaff, and R. P. Wool, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 681 (1984).
- 6) G. Wu, K. Tashiro, M. Kobayashi, T. Komatsu, and K. Nakagawa, *Macromolecules*, **22**, 758 (1989).
- 7) K. Tashiro, S. Minami, G. Wu, and M. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **30**, 1143 (1992).
- 8) Y. Wada, A. Itani, T. Nishi, and S. Nagai, *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 201 (1969).
- 9) M. G. Broadhurst and F. I. Mopsik, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3634 (1970).
- 10) R. W. Warfield, *Die Makromol. Chem.*, **175**, 3285 (1974).
- 11) T. Kijima, K. Koga, K. Imada, and M. Takayanagi, *Polym. J.*, **7**, 14 (1975).
- 12) L. Boltzmann, *Pogg. Ann. Erg.*, 624 (1876).
- 13) H. Leaderman, "Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers", Textile Foundation, Washington DC (1943).
- 14) S. Turner, *Polym. Eng. Sci.*, **6**, 306 (1966).
- 15) J. Martin, *Trans. ASME*, **59**, A21 (1937).
- 16) W. N. Findley and G. Khosla, *J. Appl. Phys.*, **26**, 821 (1955).
- 17) K. Van Holde, *J. Polym. Sci.*, **24**, 417 (1957).
- 18) J. A. Roetling, *Polymer*, **6**, 311 (1965).



- 19) J. A. Roetling, *Polymer*, **7**, 303 (1966).
- 20) C. Bauwens-Crowet, J. C. Bauwens, and G. Homes, *J. Mater. Sci.*, **7**, 176 (1972).
- 21) C. Bauwens-Crowet, *J. Mater. Sci.*, **8**, 968 (1972).
- 22) R. W. Truss, P. L. Clarke, R. A. Duckett, and I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 191 (1984).
- 23) N. W. Brooks, R. A. Duckett, and I. M. Ward, *Polymer*, **33**, 1872 (1992).
- 24) N. W. Brooks, R. A. Duckett, and I. M. Ward, *J. Rheol.*, **39**, 425 (1995).
- 25) I. M. Ward and D. W. Hadley, "An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers", Wiley, Chichester (1993).
- 26) W. Wegener, *Melliand Textilber.*, **30**, 90 (1949).
- 27) W. G. Hammerle and D. J. Montgomery, *Textile Research J.*, **23**, 595 (1953).
- 28) R. Meredith, *J. Textile Inst.*, **45**, T438 (1954).
- 29) J. D. Ferry and R. A. Stratton, *Kolloid-Z.*, **171**, 107 (1960).
- 30) W. G. Knauss and I. J. Emri, *Comput. Structures*, **13**, 123 (1981).
- 31) W. G. Knauss and I. J. Emri, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 86 (1987).
- 32) C. H. Popelar and V. H. Kenner, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 577 (1990).
- 33) M. K. Chengalva, V. H. Kenner, and C. H. Popelar, *Int. J. Solid Structures*, **32**, 847 (1995).
- 34) R. A. Schapery, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 295 (1969).
- 35) Y. C. Lou and R. A. Schapery, *J. Composite Mater.*, **5**, 208 (1971).
- 36) 山口拓治, 高橋哲夫, 柳川昭明, 木村里雄, *繊維学会誌*, **27**, 65 (1971).
- 37) 山口拓治, 柳川昭明, 木村博, *繊維学会誌*, **10**, T-403 (1976).
- 38) F. R. Schwarzl, *Rheol. Acta*, **14**, 581 (1975).
- 39) M. Toda, *J. Phys. Soc., Japan*, **22**, 431 (1967).

- 40) M. Toda, *J. Phys. Soc., Japan*, **23**, 501 (1967).
- 41) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Wiley, New York (1966).
- 42) M. Shen, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 995 (1979).
- 43) B. K. Sharma, *Polymer*, **24**, 314 (1983).
- 44) G. W. Becker and H. J. Rademacher, *J. Polym. Sci.*, **58**, 621 (1962).
- 45) A. Tanaka, K. Tanai, and S. Onogi, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **55**, 177 (1977).

## 第7章 ポリプロピレン系熱可塑性エラストマーの レオロジー的性質

### 7.1 緒 言

第1章で述べたように、ポリプロピレンとエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体を熔融状態で混練しながら架橋剤を添加して得られるポリプロピレン系ブレンドでは、ゴム成分が極めて多い場合でもポリプロピレンが連続相、ゴム成分が分散相を形成する。このような手法で得られたブレンドは、"オレフィン系熱可塑性エラストマー (olefinic thermoplastic elastomer)" と呼ばれ、その柔軟性を活かして、近年、ゴム代替分野への用途展開が検討されている<sup>1-5)</sup>。しかしながら、オレフィン系熱可塑性エラストマーの熔融粘度は一般の熱可塑性樹脂に比べてかなり高いため、加工方法が制限され、工業的に大きな問題となっている。

ゴム粒子が熱可塑性樹脂の媒体中に分散した複合材料の熔融粘弾性挙動としては、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂 (ABS)、耐衝撃性ポリスチレン樹脂 (HIPS) などを対象として、既に詳細な研究<sup>6-8)</sup>が行われており、その理解も進んでいる。しかしながら、これら耐衝撃性の改良を目的としたゴム分散系の熱可塑性樹脂と比較して、オレフィン系熱可塑性エラストマーはゴム成分が極めて多く、かつ、低分子量化合物が多量に添加されていることから、その熔融粘弾性挙動は、ABS や HIPS などの熔融粘弾性挙動とは大きく異なることが予想される。本章では、オレフィン系熱可塑性エラストマーの流動機構を解明するにとどまらず、材料の構成成分が熔融粘弾性挙動に及ぼす影響に関しても言及する。

また、オレフィン系熱可塑性エラストマーでは、成形加工性のみならず、その力学的性質にも問題が多い。特に、応力-ひずみ曲線がゴムとは大きく異なること<sup>4,5)</sup>、永久ひずみ (permanent strain) がゴムよりも大きいこと<sup>9,10)</sup>などは、オレフィン系熱可塑性エラストマーをゴム代替の目的で使用する際の重大な問題になっている。しかしながら、オレフィン系熱可塑性エラストマーの応力-ひずみ挙動に関する研究は少なく、また、永久ひずみを決定づける除荷後のひずみ回復性に関する研究も、菊池ら<sup>9)</sup>、川端ら<sup>2)</sup>による研究以外にはほとんど行われていない。

菊池ら<sup>9)</sup>は、除荷後のひずみ回復を二次元有限要素法を用いて解析し、延伸方向に隣接したゴム粒子間のポリプロピレンがゴム粒子の連結点として作用することにより、オレフィン系熱可塑性エラストマーのひずみ回復が生じると考えた。また、川端ら<sup>2)</sup>も、ポリプロピレンの一部がゴム粒子の連結点として作用することを仮定してひずみエネルギー密度を計算し、得られた結果が二軸伸長実験によって得られた実測値と良好に一致することを示した。しかしながら、有限要素法に基づいたこれらの計算によると、延伸方向と垂直な方向に隣接したゴム粒子間のポリプロピレンは、他の領域のポリプロピレンに比べて大きな塑性変形を生じることになるため、除荷後のひずみ回復を矛盾なく説明することができない<sup>10)</sup>。

本章では、オレフィン系熱可塑性エラストマーに伸長変形と振動変形とを同時に与え、応力-ひずみ曲線や延伸過程における動的粘弾性を調べた結果について述べる。さらに、得られた結果より、応力-ひずみ挙動および永久ひずみの発現機構について考察した結果を述べる。

### 7.2 実 験

#### 7.2.1 試 料

本章の研究には、市販のオレフィン系熱可塑性エラストマー (A. E. S. Japan 社製、

サントプレン® 101-64) を用いた。本試料は、プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM)、パラフィン系プロセスオイルから構成されており、動的架橋法によって製造されている<sup>1-3)</sup>。実験に先立ち、試料の分析を行い構成成分を明らかにした。結果を Table 7-1 に示す。これを TPO-1 とする。

Table 7-1 Composition of TPO-1.

EPDM (vulcanized)	30-40 %
additive including fillers	10-20 %
oil	30-40 %
polypropylene	10-15 %

さらに、材料の構成成分と熔融粘弾性挙動との関係を把握する目的で、PP とアクリルゴムから構成される熱可塑性エラストマーを動的架橋法により新たに作製し、これを試料として用いた (TPO-2)。なお、TPO-2 には、ゴム粒子の分散性向上を目的として PP と アクリル酸エステル共重合体とのグラフト共重合体が相容化剤として添加されている。また、Table 7-1 に示したように、市販のオレフィン系熱可塑性エラストマーには、熔融時の粘度を低下するために多量の低分子量化合物が滑剤として添加されている<sup>2)</sup>。TPO-2 に関しても、同様の目的で低分子量化合物の添加が必要となる。本研究では、PP およびアクリルゴムとの溶解度パラメーターが異なる二種の低分子量化合物を別々に用いて試料を調製した。アクリルゴムと溶解度パラメーターが近く、極性の大きい低分子量化合物としてポリエステル系可塑剤を (TPO-2(1))、PP と溶解度パラメーターが近く、極性の小さい低分子量化合物としてパラフィン系プロセスオイルを (TPO-2(2)) それぞれ用いた。Table 7-2 には、TPO-2(1)、(2) を構成する成分の詳細を記す。また、Fig.7-1 には、TPO-1 および TPO-2(1) の透過電子顕微鏡写真を示す。試料は四酸化ルテニウムによって染色されているので、黒い領域が EPDM 相またはアクリルゴム相を表す。写真より明ら

かなように、オレフィン系熱可塑性エラストマーは PP が連続相、直径 1-3 μm 程度のゴム粒子が分散相となった相分離構造を形成している。なお、TPO-2(2) についても電子顕微鏡による観察を行い、TPO-2(1) と同様の相構造が形成されていることを確認した。

Table 7-2 Composition of TPO-2.

acrylate rubber <sup>*a</sup> (vulcanized)	45 %
carbon black <sup>*b</sup>	28 %
oil	
(1) polyester oil <sup>*c</sup>	
or	9 %
(2) paraffin oil <sup>*d</sup>	
polypropylene <sup>*e</sup>	14 %
compatibilizer <sup>*f</sup>	3 %
additive	1 %

- (a) nisshin acrylate rubber® RV2540 (Nisshin Kagaku Kogyo K. K.)
- (b) diablack® H (Mitsubishi Chemical Corp.)
- (c) adekasaiza® PN170 (Asahi Denka Kogyo K. K.)
- (d) daianapurosesu® (Idemitsu Kosan Co. Ltd.)
- (e) TOSOH poripuro® J5100A (TOSOH Corp.)
- (f) PP-graft-acrylate copolymer



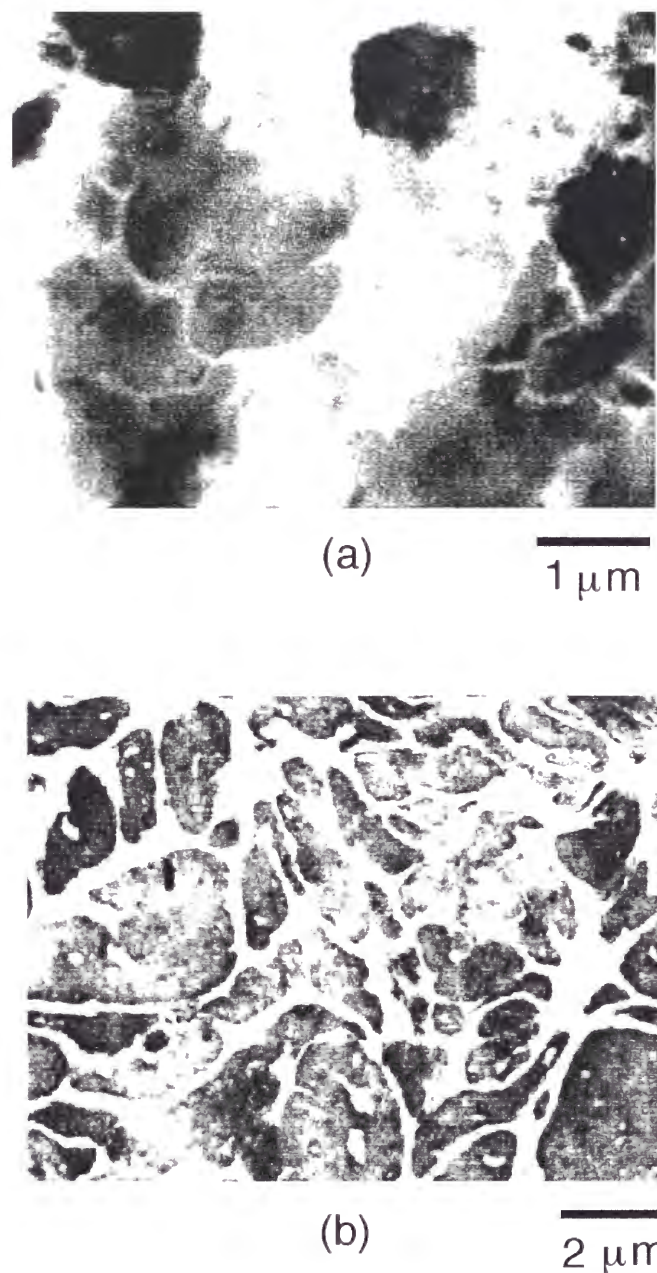


Fig.7-1 Transmission electron micrographs for (a) TPO-1 and (b) TPO-2(1).

### 7.2.2 測 定

動的剪断弾性率  $G'$ 、 $G''$  の温度依存性、複素応力の絶対値  $|\sigma^*|$  のひずみ依存性、一定剪断速度下における剪断応力の成長曲線  $\sigma^+(t)$ 、定常流剪断応力  $\sigma$  の剪断速度依存性の測定には、平行円板型レオメーターを用いた。円板の直径は 8 mm とし、二つの円板の間隔は 0.5 から 1 mm に設定した。動的剪断弾性率の温度依存性を測定した周波数は 1 Hz、昇温速度は 2 K/min である。複素応力の絶対値のひずみ依存性を測定した角速度  $\omega$  は  $4.4 \times 10^{-2}$ 、 $4.4 \times 10^{-1}$ 、 $4.4 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$ 、温度は 463 K である。なお、複素応力の絶対値  $|\sigma^*|$  は、動的剪断弾性率から以下の式で与えられる。

$$|\sigma^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \gamma \quad (7-1)$$

また、ひずみが大きく、得られた応力が非線形応答を示した場合には、応力波をフーリエ解析し、その基本波成分から動的剪断弾性率を求めた。フーリエ解析に関しては、第 6 章にその詳細が記してある。剪断応力の成長曲線を測定した剪断速度  $\dot{\gamma}$  は  $2.09 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、温度は 463 K である。定常流剪断応力を測定した剪断速度の範囲は  $2.09 \times 10^{-3}$  から  $4.4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、温度は 463 K である。また、高剪断速度領域における定常流剪断応力の測定には、毛管粘度計 (東洋精機製作所社製、キャピログラフ) を用いた。ダイスの長さは 60 mm、直径は 1 mm、流入角は  $90^\circ$  である。測定温度は 463 K である。

動的引張弾性率  $E'$ 、 $E''$  の温度依存性および応力緩和の測定には、強制振動型動的粘弾性測定装置 (レオロジ社製、DVE V-4) を用いた。動的引張弾性率の測定温度は 120 – 440 K、昇温速度は 2 K/min、周波数は 10 Hz である。応力緩和の測定には、初期長 10 mm の短冊型試験片を用いた。試験片に 0.57 mm/min の速度で初期ひずみを与え、その後の応力を測定した。測定温度は 298 K である。

さらに、本装置を用いて延伸過程における動的引張弾性率を測定した。測定条件は、伸長速度 1.0 mm/min、伸長前のチャック間距離 10 mm、測定温度 298 K、振動変形の周波数 1 – 100 Hz である。振動変形の振幅は、特に断わりのない限り 20

$\mu\text{m}$ とした。得られた応力をフーリエ解析し、その基本波成分から動的引張弾性率を求めた。なお、測定手法および解析方法の詳細については、第6章にて既に述べているので省略する。

また、引張履歴が応力-ひずみ曲線に及ぼす影響を調べるため、試験前にあらかじめ1.0、1.5、2.0のひずみ(以後、予ひずみ(pre-strain)と呼ぶ)を与えた後に除荷した試験片を再負荷した。

## 7.3 結果と考察

### 7.3.1 溶融体のレオロジー的性質

#### a. 線形粘弾性

Fig.7-2 に TPO-1 の  $E'$ 、 $E''$ 、 $\tan\delta$  の温度依存性を示す。低温側から  $E''$  および  $\tan\delta$  にいくつかの極大が観測されている。このうち、150 K 付近の緩和は EPDM 単独でも観測されることが知られており、エチレン連鎖に特有な局所モードの緩和であると推測されている<sup>11)</sup>。また、230 K 付近に観測される緩和は EPDM のガラス転移<sup>1,3,11)</sup>、280 K 付近の緩和は PP のガラス転移にそれぞれ起因する。結晶領域が関与する緩和は観測されなかったが、これは PP の比率が少なかったためであると考えられる。また、425 K 付近で弾性率が一旦大きく低下するものの、さらに高温側では  $E'$ 、 $E''$  はほぼ一定の値を示す傾向がある。ただし、高温領域では、測定中に試験片が伸長して断面積が変化することが考えられるため、動的引張弾性率の値に大きな誤差が含まれている可能性がある。そこで、平行円板型のレオメーターを用いて動的剪断弾性率の温度依存性を測定した。その結果、Fig.7-3 に示すように、 $G'$ 、 $G''$  共に 425 K 付近で一旦低下するものの、さらに温度を上昇してもほとんど低下しないことが明らかになった。また、図には示さないが、TPO-2 の場合

においても流動域は観測されなかった。すなわち、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、成形加工温度域(470 K 付近)に至っても熱可塑性樹脂に特徴的である流動域を示さないことが判明した。なお、425 K 付近での弾性率の低下は、図中に示した DSC 測定の結果から支持されるように、PP 結晶部の融解が関与しているものと考えられる。このように、オレフィン系熱可塑性エラストマーの溶融粘弾性挙動は、耐衝撃性の改良を目的としたゴム分散系のポリマーブレンドの溶融粘弾性挙動<sup>6-8)</sup>とはまったく異なる。

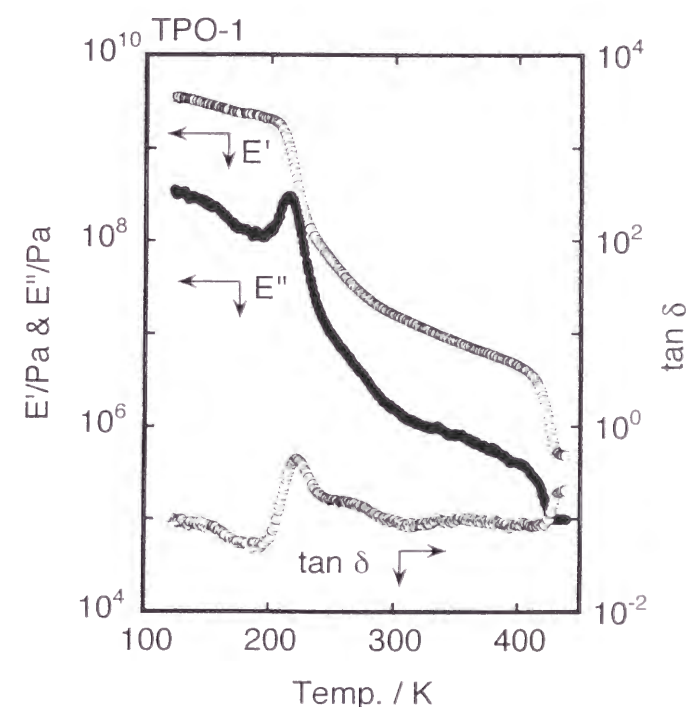


Fig.7-2 Temperature dependence of tensile storage modulus  $E'$ , loss modulus  $E''$ , and loss tangent  $\tan\delta$  for TPO-1. The frequency used was 10 Hz.

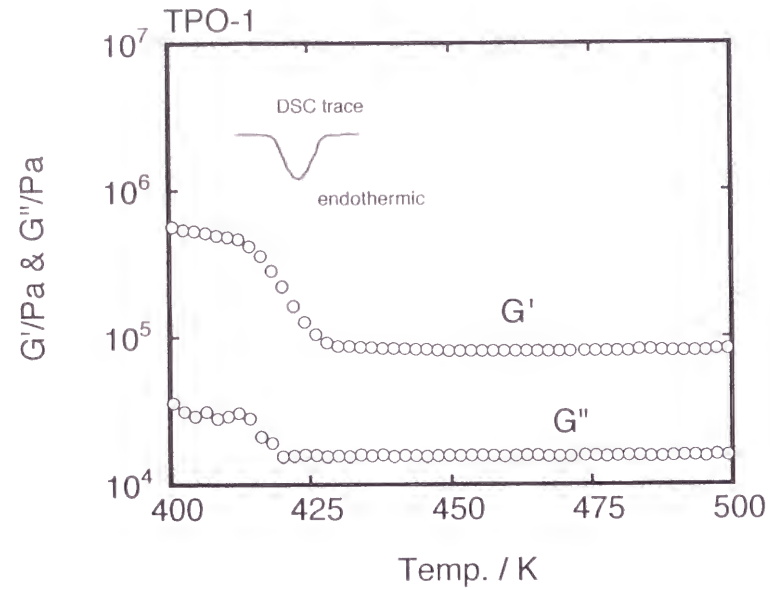


Fig.7-3 Temperature dependence of shear storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  for TPO-1. The frequency used was 1 Hz. Solid line in the figure denotes DSC trace.

#### b. 非線形粘弾性

Fig.7-4 に TPO-1 の複素応力の絶対値  $|\sigma^*(\omega; \gamma)|$  のひずみ依存性を示す。図中には、角速度  $4.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、ひずみ 1.2 におけるリサージュ図形も示してある。なお、非線形領域における  $|\sigma^*(\omega; \gamma)|$  は、フーリエ解析により得られた基本波成分から計算された値を表している。図より明らかなように、ひずみがしきい値  $\gamma_{th}$  よりも小さい場合には、応力はひずみと比例する。また、このひずみ範囲においてリサージュ図形は楕円形となり、線形性を確認することができる。ところが、ひずみがしきい値  $\gamma_{th}$  を越えとりサージュ図形は図中に示したようにひし形となり、明瞭な非線形性を示す。このひずみ領域では、 $|\sigma^*(\omega; \gamma)|$  がひずみにほとんど依存せず一定値  $|\sigma^*|_{th}$  を示す。また、測定した角速度の範囲内では、 $|\sigma^*|_{th}$  は周波数に依存していない。

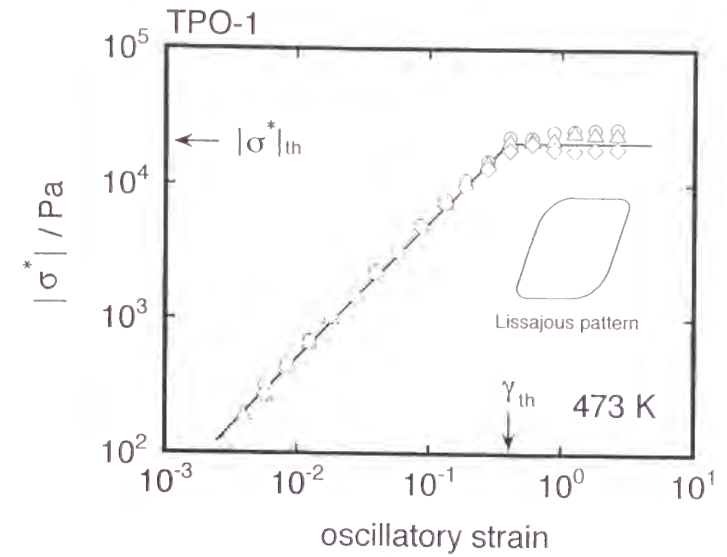


Fig.7-4 Oscillatory strain dependence of absolute values of complex dynamic stress  $|\sigma^*|$  at angular frequencies  $\omega = 4.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (circles),  $4.4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  (triangles), and  $4.4 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$  (diamonds) for TPO-1. In the figure, a typical lissajous pattern drawn at strain  $\gamma = 1.2$  is shown inside.

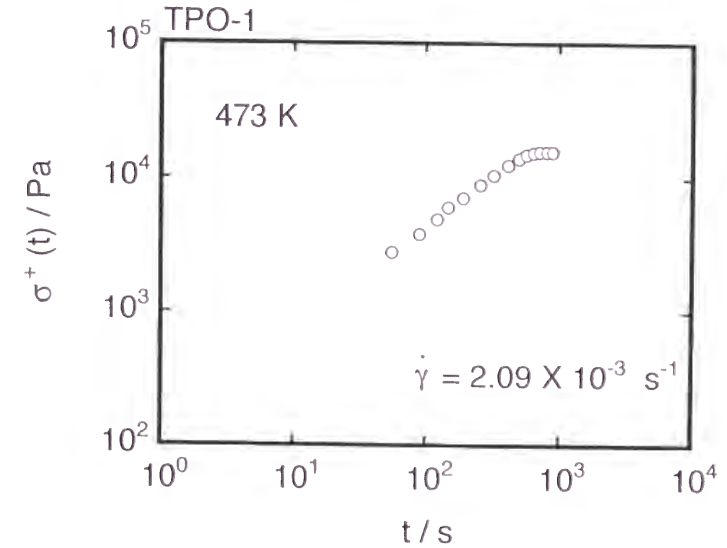


Fig.7-5 Growth of shear stress  $\sigma^+(t)$  after start-up at  $\dot{\gamma} = 2.09 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  for TPO-1.



Fig.7-5 には、一定の剪断速度  $\dot{\gamma} = 2.09 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  でひずみを与えた際の剪断応力  $\sigma^+(t)$  の時間成長曲線を示す。剪断応力は剪断変形の開始と共に単調に増加し、やがて定常値に至る。また、剪断応力が定常値を示すまでに要した時間と剪断速度との積から得られるひずみの大きさは、動的粘弾性測定で複素応力の絶対値が一定値を示すまでに要したひずみ  $\gamma_{th}$  とほぼ同じであった。

Fig.7-6 には、定常状態における剪断応力  $\sigma(\dot{\gamma})$  の剪断速度依存性を示す。剪断応力は剪断速度にほとんど依存せず、ほぼ一定の値を示していることがわかる。なお、図中に示した実線は、動的粘弾性測定より求めた  $|\sigma^*|_{th}$  を  $\omega$  に対してプロットした結果を表しているが、 $\sigma(\dot{\gamma})$  と  $|\sigma^*|_{th}$  は近い値を示していることが明らかである。

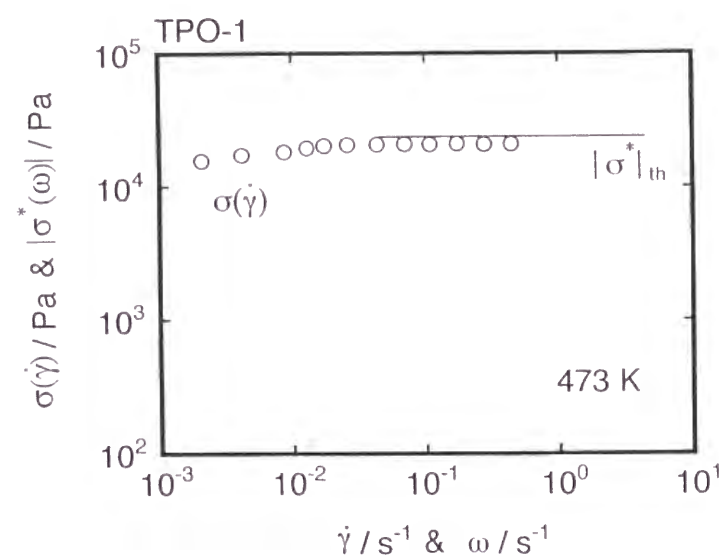


Fig.7-6 Shear rate dependence of steady-state shear stress  $\sigma(\dot{\gamma})$  for TPO-1 by the measurement of parallel-plate type rheometer (open circles). Solid line denotes angular frequency dependence of absolute value of complex dynamic stress  $|\sigma^*(\omega)|$ .

本実験結果より、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、ひずみがしきい値  $\gamma_{th}$  を越えると塑性的に流動することが示唆された。材料中には架橋されたゴム粒子が数多く存在していることを考慮すると、ひずみがしきい値  $\gamma_{th}$  を越えるとゴム粒子は互いの位置関係を保持できなくなり、転がり滑る機構で流動するものと推測される。

さらに、この流動に必要な剪断応力は、剪断速度にほとんど依存しないことが明らかになった。

### c. 低分子量化合物の影響

前述したように、TPO-1 には多量のパラフィン系プロセスオイルが滑剤として含まれている。そこで、低分子量化合物の存在がオレフィン系熱可塑性エラストマーの溶融粘弾性挙動に及ぼす影響を調べる目的で、TPO-2(1)、TPO-2(2) の二種を用いて動的弾性率のひずみ依存性を測定した。

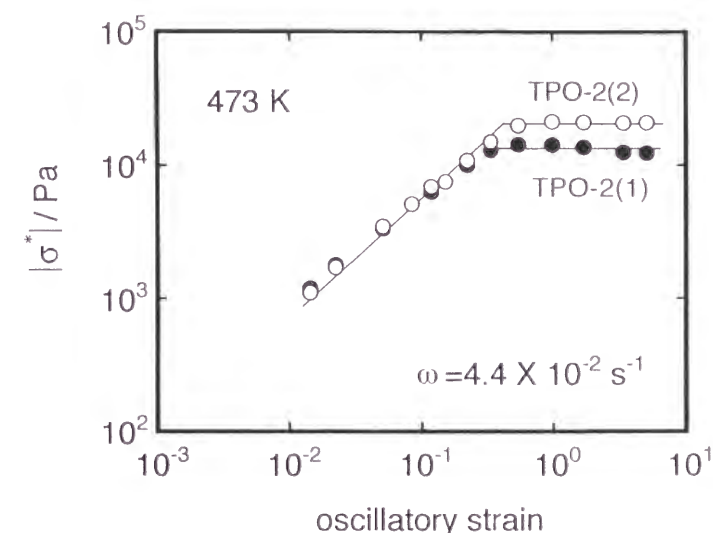


Fig.7-7 Oscillatory strain dependence of absolute values of complex dynamic stress  $|\sigma^*|$  at various angular frequencies  $\omega = 4.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  for TPO-2(1) (closed circles) and TPO-2(2) (open circles).

Fig.7-7 には、複素応力の絶対値のひずみ依存性を示す。角速度は  $4.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  である。TPO-1 と同様、ひずみが一定値を越えると  $|\sigma^*(\gamma)|$  は一定値  $|\sigma^*|_{th}$  を示す。また、パラフィン系プロセスオイルを用いた TPO-2(2) の  $|\sigma^*|_{th}$  の方が、ポリエステル系可塑剤を用いた TPO-2(1) の  $|\sigma^*|_{th}$  よりも低いことがわかる。すなわち、連続相である PP との相溶性に優れた低分子量化合物を滑剤として用いることにより、低い剪断応力で流動を開始するオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られること

が示唆された。なお、線形範囲では、TPO-2(1)とTPO-2(2)の粘弾性挙動に有意な差が認められなかった。Fig.7-8には、毛管粘度計によって測定された剪断応力の剪断速度依存性を示す。毛管粘度計を用いることにより、工業的に成形加工が行われている剪断速度領域での剪断応力を評価することができる。図より明らかなように、高剪断速度領域においても、TPO-2(2)の剪断応力はTPO-2(1)の剪断応力よりも低い。これは、動的粘弾性測定で得られたTPO-2(2)の方が低い剪断応力で流動を開始するという実験結果と対応しており、パラフィン系プロセスオイルを滑剤として用いた材料の方が実成形において成形機に与える負荷が小さいことを示唆している。

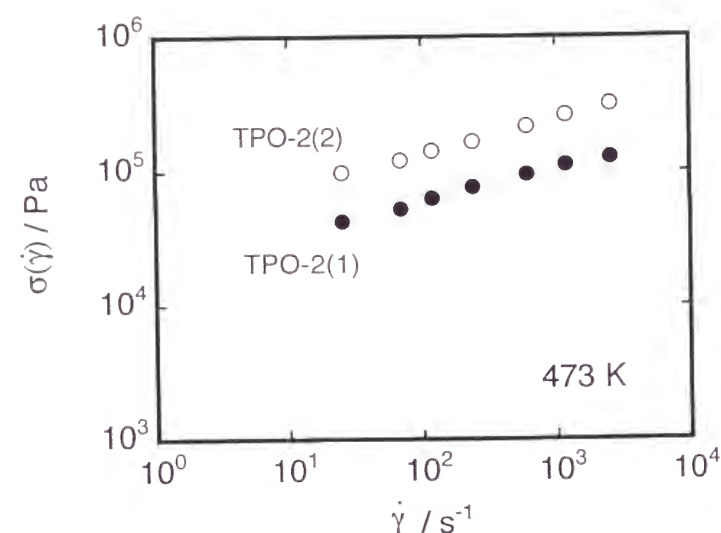


Fig.7-8 Shear rate dependence of steady-state shear stress  $\sigma(\dot{\gamma})$  for TPO-2(1) (closed circles) and TPO-2(2) (open circles) by the capillary flow measurement.

### 7.3.2 固体のレオロジー的性質

#### a 結果

Fig.7-9に、298 KにおけるTPO-1の応力-ひずみ曲線を示す。図中の太い実線は予ひずみを与えていない試験片の結果、破線は予ひずみを与えた試験片の結果、また、数字は予ひずみの大きさをそれぞれ表す。なお、振動変形の有無は、本結果の応力-ひずみ曲線に何ら影響を及ぼさないことをあらかじめ確認している。

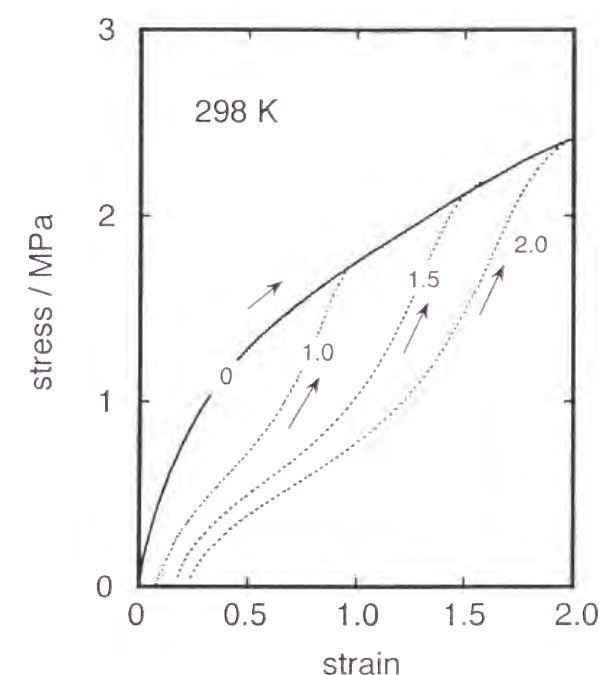


Fig.7-9 Stress-strain curves of initial loading (solid line) and reloading (dotted lines) at 298 K for TPO-1. In the figure, the numerals denote pre-strain levels.

ゴム物質の応力-ひずみ曲線は逆S字で表されることが知られているが、予ひずみを与えていない試験片の応力-ひずみ曲線は逆S字とはまったく異なっていることがわかる。ただし、予ひずみを与えた試験片は逆S字の応力-ひずみ曲線を示す。なお、予ひずみを与えた試験片の応力は、与えていない試験片の応力よりも低い。ただし、いずれの試験片においても、予ひずみを越えるひずみ領域では、予ひずみの有無に関わらずまったく同じ応力-ひずみ曲線を示している。なお、図には示し

ていないが、同じ引張履歴を二度以上与えても、引張履歴が一度の試験片とほぼ同じ応力-ひずみ曲線を示す。すなわち、オレフィン系熱可塑性エラストマーの応力-ひずみ曲線は、予ひずみの有無およびその大きさによって大きく異なるが、引張変形を与えた回数にはほとんど依存しない。また、Fig.7-9 より明らかなように、予ひずみを与えた試験片では非回復性の変形が生じており、その値は予ひずみの増加と共に増加している。

Fig.7-10 には、振動変形のひずみと延伸過程の動的貯蔵弾性率  $E'$  との関係を示す。図中の数字は伸長ひずみの大きさを表す。また、図中にはリサージュ図形の一例も示してある。本試験条件の範囲内では、動的弾性率の値は振動変形の大きさに依存せず、また、リサージュ図形は閉じた楕円とみなされる。これらの結果から、動的弾性率の測定が線形領域で行われていることが確かめられた。

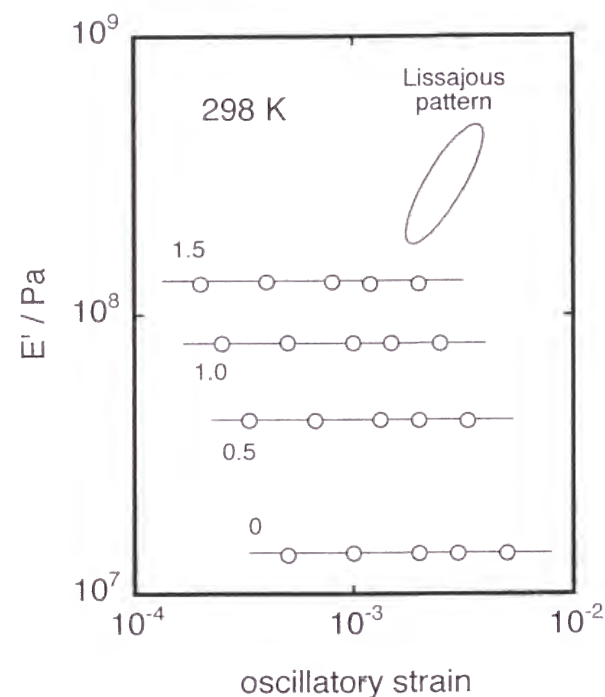


Fig.7-10 Oscillatory strain dependence of storage modulus  $E'$  at various elongational strains for TPO-1. The lissajous pattern drawn at elongational strain of 1.5 and oscillatory strain of  $0.8 \times 10^{-3}$  is shown inside. The frequency used was 100 Hz.

Fig.7-11 には、貯蔵弾性率  $E'$  の伸長ひずみ依存性を示す。予ひずみを与えていない試験片の  $E'$  はわずかなひずみ領域においてさえ、ひずみと共に単調に増加しているが、予ひずみを与えた試験片では低ひずみ領域で一定の値を示す。また、予ひずみの大きさが増加するにつれて  $E'$  は低下することがわかる。ただし、予ひずみを越えるひずみ領域では、予ひずみを与えていない試験片とほぼ同じ  $E'$  を示す。なお、ゴム物質は広い伸長ひずみの範囲で一定の  $E'$  を示すことが知られており<sup>12,13)</sup>、本結果のオレフィン系熱可塑性エラストマーとはその挙動が異なる。また、Fig.7-12 に示すように、弾性率が増加する傾向は、測定を行った周波数にはほとんど依存していないことがわかる。

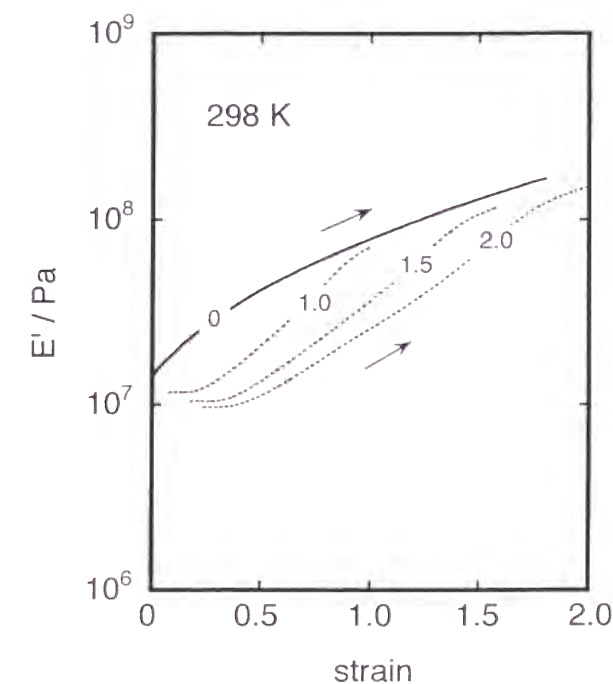


Fig.7-11 Variation of storage modulus  $E'$  during initial loading (solid line) and reloading (dotted lines) at 100 Hz for TPO-1. In the figure, the numerals denote pre-strain levels.



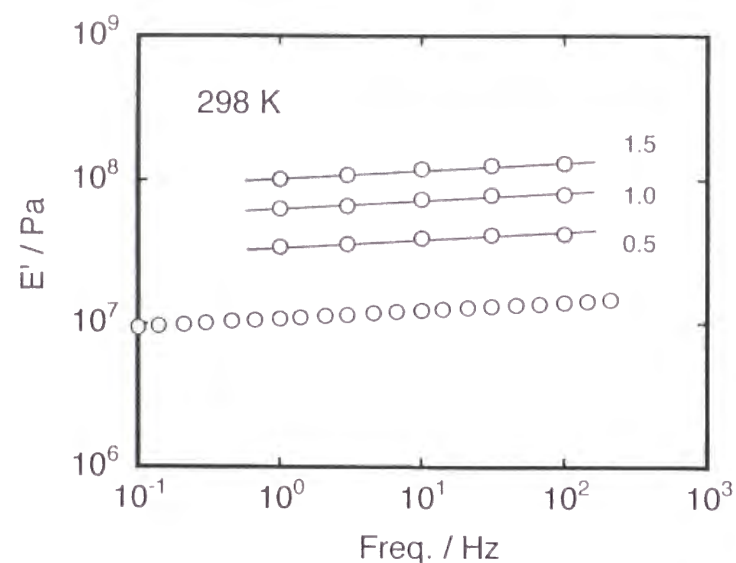


Fig. 7-12 Frequency dependence of storage modulus  $E'$  at 298 K for TPO-1. The numerals denote pre-strain levels.

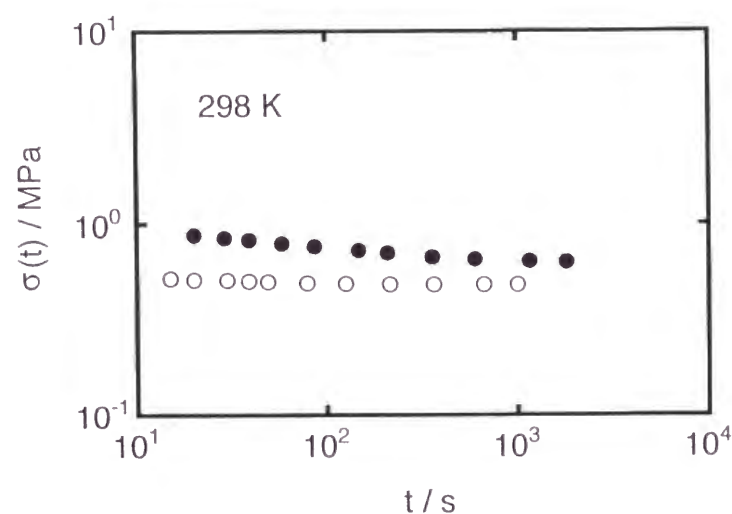


Fig. 7-13 Stress relaxation curves of the virgin sample (closed circles) and the sample with pre-strain of 1.0 (open circles) for TPO-1. The applied strain was 0.4.

Fig. 7-13 に応力緩和の測定結果を示す。図中の●は予ひずみを与えていない試験片の応力、○は 1.0 の予ひずみを与えた試験片の応力をそれぞれ表す。予ひずみを与えていない試験片では、応力は時間と共に大きく低下しているのに対して、予ひずみを与えた試験片では、応力はほぼ一定値を示し、理想弾性体に近い特性を示

すことが明らかになった。このように、予ひずみを与えた試験片は、低ひずみ領域の応力および弾性率の値が低く、その後、急激に増加するという特性に加えて、応力がほとんど緩和しないという特性を示すことが明らかになった。これらの特性は、低ひずみ領域で分子鎖の伸びきり効果が現れるゴムの力学挙動に似ている<sup>14-17)</sup>。

## b. 考察

以上の実験結果に基づき、オレフィン系熱可塑性エラストマーの変形機構に関する考察を行う。有限要素法を用いた弾塑性解析によると、ゴムが分散相となったポリマーブレンドに変形を与えた場合、分散相と連続相との界面には応力が集中する<sup>18-20)</sup>。オレフィン系熱可塑性エラストマーにおいても、予ひずみを与えていない試験片を延伸すると PP とゴムとの界面に応力が集中するため、塑性変形はこの界面から開始することが予想される。相界面に集中した応力を解放する機構としては、以下の 5 つの機構が考えられる。(1) 連続相の剪断降伏、(2) 連続相のクレイズ形成、(3) ゴム粒子内部のキャビテーション、(4) 相界面での剥離、(5) 相界面での分子鎖の引き抜き。しかしながら、本実験のひずみ領域においてボイドの発生は認められていない<sup>9,10)</sup> ことから、(2) - (4) の機構は支配的ではないと考えられる。また、(1) の機構により応力解放を生じると、塑性変形した連続相によって除荷後のひずみ回復が妨げられることが予想されるため、実験的に示される高いひずみ回復性能を説明することができない。それ故、本研究では (5) 相界面での分子鎖の引き抜きを応力集中の解放機構と考え、応力-ひずみ曲線の考察を進める。

さて、オレフィン系熱可塑性エラストマーに変形が与えられると、応力が集中する界面においてゴム分子鎖の引き抜きが生じるものとする。Fig. 7-14 にはそのモデル図を示す。引き抜かれた分子鎖は両相の橋かけ鎖として存在し、延伸方向に配向する。除荷すると橋かけ鎖は収縮し、新しく境界層を形成する。この境界層は延伸によって新たに生じた領域であり、永久ひずみの原因となる。また、再負荷を与えると境界層の分子鎖は再び伸長する。このような考察に基づいて再負荷過程の応力

-ひずみ曲線を予測する。ここでは、弾性率の高いPPの変形は無視できるものとする。

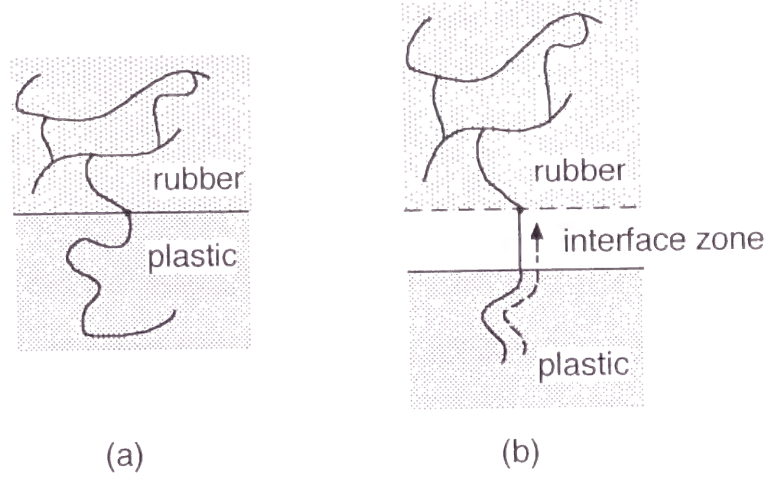


Fig.7-14 Schematic model of the deformation mechanism of TPO.

de Gennes ら<sup>21,22)</sup>によると、一本の分子鎖を引き抜くために必要な自由エネルギー  $F^*$  は以下の式で与えられる。

$$F^* = n_b k_B T \left( \frac{\gamma_A a_s^2}{k_B T} \right)^{1/2} \quad (7-2)$$

ここで  $n_b$  は橋かけ鎖のセグメント数、 $a_s$  はセグメントのサイズ、 $\gamma_A$  はPPと橋かけ鎖の界面張力であり、以下の式で記述される。

$$\gamma_A = \frac{kT a_s}{V_0} \left( \frac{\chi_{12}}{6} \right)^{1/2} \quad (7-3)$$

$V_0$  はセグメントの体積 ( $a_s^3$ )、 $\chi_{12}$  は異種セグメント間の相互作用を特徴づけるパラ

メターである。(7-3) 式を (7-2) 式に代入すると

$$F^* = n_b k_B T \left( \frac{\chi_{12}}{6} \right)^{1/4} \quad (7-4)$$

これが橋かけ鎖を引き抜く際のしきい値となる。

一方、伸長比  $\lambda_r$  の一本の分子鎖の自由エネルギーは以下の式で与えられる。

$$F_r = \frac{3k_B T}{2} \left\{ \frac{1}{3} (\lambda_r^2 - \lambda_r^{-1}) + (\lambda_r^{-1} - 1) \right\} \quad (7-5)$$

伸長した一本の鎖の自由エネルギーが (7-4) 式のしきい値に達する ( $F_r = F^*$ ) と橋かけ鎖の引き抜きが生じることになる。

また、未変形状態においてセグメント数  $n_r$  のゴムの鎖末端間距離は  $\sqrt{n_r} a_s$  として近似することができる。延伸方向に高度に配向した場合には、延伸中の橋かけ鎖の末端間距離が  $n_b a_s$  で近似的に与えられる。すなわち、予ひずみ  $\gamma_{pre}$  を与えた状態では、

$$\lambda_{pre} \sqrt{n_r} a_s = \lambda_r \sqrt{n_r} a_s + n_b a_s \quad (7-6)$$

の関係が成立する。ただし、この計算ではPPの体積分率は無視できるものとして、 $\lambda_{pre} = 1 + \gamma_{pre}$  を仮定している。

除荷後の橋かけ鎖は分子配向が緩和し、その鎖末端間距離が  $\sqrt{n_b} a_s$  で与えられるため、永久ひずみ  $\gamma_{set}$  は以下の式で表される。

$$\gamma_{set} \equiv \frac{\sqrt{n_b} a_s}{\sqrt{n_r} a_s} = \frac{\sqrt{n_b}}{\sqrt{n_r}} \quad (7-7)$$

(7-5)、(7-6)、(7-7) 式を用いることで、 $n_r$ 、 $n_b$ 、 $\lambda_r$  を求めることが可能となる。  
結果を Table 7-3 に示す。

Table 7-3  $n_r$ ,  $n_b$ , and  $\lambda_r$  for the sample with pre-strain.

$\lambda_{pre}$	$n_r$	$n_b$	$\lambda_r$
2.0	10800	22.2	1.79
2.5	2440	24.3	2.01
3.0	1500	27.6	2.29

再負荷過程では、予ひずみによって新たに生じた橋かけ鎖の伸長方向への配向が優先的に生じる。橋かけ鎖はゴム弾性論に従って伸長するが、ひずみの大きさが予ひずみに近づくとつれて分子鎖の伸びきり効果が顕著になる。このような考察は Fig.7-11 に示した実験結果と対応している。そこで、再負荷過程における応力-ひずみ曲線が、分子鎖の伸びきり効果を考慮した古典的なゴム弾性論<sup>14-17)</sup>に従うものと仮定する。すると、伸長比  $\lambda (\leq \lambda_{pre})$  における応力  $\sigma(\lambda)$  は、逆ランジュバン関数  $L^{-1}$  を用いた次式で与えられる。

$$\sigma(\lambda) = C_0 n^{1/2} \left\{ L^{-1} \left( \frac{\lambda}{n^{1/2}} \right) - \lambda^{1/2} L^{-1} \left( \frac{1}{\lambda^{1/2} n^{1/2}} \right) \right\} \quad (7-8)$$

ここで、 $C_0$  は定数である。また、試験片全体の伸長比  $\lambda$  は、橋かけ鎖の伸長比  $\lambda_b$  と  $\lambda_r$  を用いて以下の式で表される。

$$\lambda = \Phi \lambda_b + (1 - \Phi) \lambda_r \quad (7-9)$$

ただし、

$$\Phi = \sqrt{n_b} / (\sqrt{n_b} + \sqrt{n_r}) \quad (7-10)$$

Fig.7-15 に (7-8) 式に従って得られた計算値 (実線) と実測値 (破線) とを比較する。  
図より明らかなように、再負荷過程の実測値と計算値は予ひずみ以下のひずみ領域ではほぼ一致しており、上述の考察の妥当性が示唆された。

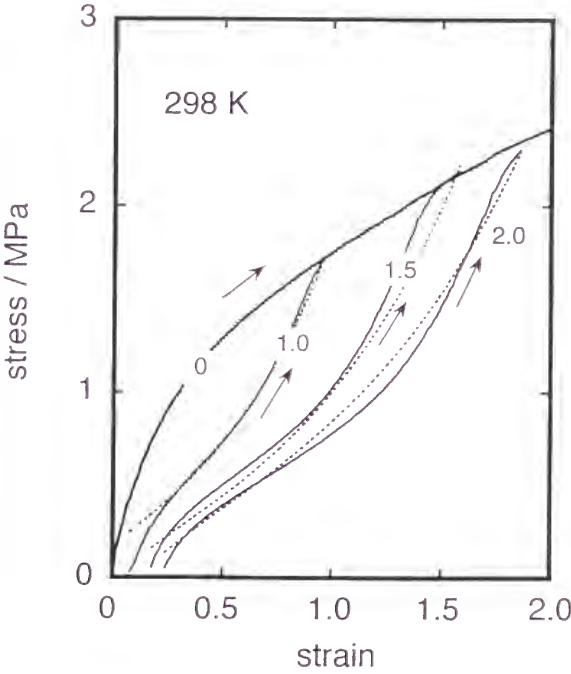


Fig.7-15 Stress-strain curves for TPO-1. Solid lines denote experimental results and dotted lines calculated ones. The numerals denote pre-strain levels.



## 7.4 結 論

オレフィン系熱可塑性エラストマーの溶融および固体状態におけるレオロジー的性質を調べ、以下に記す知見を得た。

(1) オレフィン系熱可塑性エラストマーは、成形加工温度域においても熱可塑性樹脂に特徴的な流動領域を示さず、ゴムと同様の粘弾性挙動を示す。

(2) オレフィン系熱可塑性エラストマーの流動は、ゴム粒子が転がり滑る機構で生じることが示唆された。この流動に必要な剪断応力は剪断速度 (または角速度) にほとんど依存しないが、材料に含まれている低分子量化合物の種類によって大きく変化する。特に、ポリプロピレンとの相溶性に優れる低分子量化合物が含まれている材料では、低い剪断応力で流動が生じる。本結果は、低分子量化合物の種類を選択することにより、低い応力で成形可能なオレフィン系熱可塑性エラストマーが設計できることを示唆している。

(3) オレフィン系熱可塑性エラストマーの固体状態における応力-ひずみ曲線は、予ひずみの有無およびその大きさによって大きく変化する。予ひずみを与えることにより、応力-ひずみ曲線は逆 S 字型になり、ゴムの応力-ひずみ曲線に近づく。また、予ひずみを与えた試験片に予ひずみ以下のひずみを与えても、応力はほとんど緩和しない。

(4) オレフィン系熱可塑性エラストマーの永久ひずみは、延伸と共にポリプロピレン中に侵入していたゴム分子鎖が引き抜かれて形成された境界層に起因していることが示唆された。大きな変形を与えるほど境界層が占める体積分率が増加するため、永久ひずみは増加する。また、再負荷過程の応力-ひずみ曲線は、境界層のゴム弾性挙動で記述される。

## 参考文献

- 1) B. Walker, "*Handbook of Thermoplastic Elastomers*", Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979).
- 2) S. Kawabata, S. Kitawaki, H. Arisawa, Y. Yamashita, and X. Guo, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symposium*, **50**, 245 (1980).
- 3) A. Y. Coran, in "*Thermoplastic Elastomers*", Eds. N. R. Legge, G. Holden, and H. E. Schroeder, Hanser, New York, Chap. 7, (1987).
- 4) 山口政之, ポリマーダイジェスト, **46**, 91 (1994).
- 5) 山口政之, 豊増信之, 森勝朗, 合成樹脂, **41**, 57 (1995).
- 6) 来田村實信, 博士論文, 京都大学, 京都 (1982).
- 7) 李林, 博士論文, 京都大学, 京都 (1989).
- 8) 青木雄二, 斎藤鷹逸郎, "高性能ポリマーアロイ", 高分子学会編, 丸善, p.181, (1993).
- 9) Y. Kikuchi, T. Fukui, T. Okada, and T. Inoue, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1029 (1991).
- 10) J. C. Angola, 井上隆, 日本ゴム協会誌, **69**, 92 (1996).
- 11) J. Kolarik, *Adv. Polym. Sci.*, **46**, 119 (1982).
- 12) E. A. Meinecke, *Rheol. Acta*, **10**, 302 (1971).
- 13) E. A. Meinecke and S. Maksin, *Rub. Chem. Technol.*, **54**, 857 (1981).
- 14) E. Guth and H. M. James, *J. Chem. Phys.*, **11**, 455 (1948).
- 15) L. Mullins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 257 (1959).
- 16) F. Bueche, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 271 (1961).
- 17) L. R. G. Treloar, "*The Physics of Rubber Elasticity*", 3rd Ed., Oxford University Press, Oxford (1975).
- 18) J. N. Goodier, *J. Appl. Mech.*, **55**, A39 (1933).

- 19) T. A. Grocella and E. B. Nauman, *Polymer*, **34**, 2315 (1993).
- 20) 成沢郁夫, "プラスチックの耐衝撃性", シグマ出版 (1994).
- 21) E. Raphael and P. G. de Gennes, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4002 (1992).
- 22) H. Ji and P. G. de Gennes, *Macromolecules*, **26**, 520 (1993).

## 第 8 章 総 括

第 1 章でも述べたように、ポリプロピレンを一成分としたポリマーブレンドに関する研究開発は古くから盛んに行われていた。しかしながら、ブレンドの相構造を制御することは極めて難しく、現実的にはほとんど不可能に近かった。このような状況のもと、本研究において、特定の分子構造のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体がポリプロピレンの非晶領域に溶解することが見い出された。この新しい知見は、工業的に興味深いばかりでなく、構造と力学的性質との関係を把握するという観点から学術的にも極めて興味深い。本研究により、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の一次構造がポリプロピレンとのブレンドにおける相構造に及ぼす影響、さらには相構造と力学的性質との関係について多くの新しい知見が得られた。本章では、本研究の全般について総括する。

第 2 章では、 $\alpha$ -オレフィンの種類および共重合分率の異なるさまざまなエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体をポリプロピレンとブレンドし、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の一次構造がブレンドの相構造に及ぼす影響について調べた。その結果、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル%を越えるエチレン-1-ブテン共重合体やエチレン-1-ヘキセン共重合体の分子鎖は、ポリプロピレンの非晶領域に溶け込むことが明らかになった。ただし、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子鎖は、ポリプロピレンの結晶格子中には存在しない。一方、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル%未満のエチレン-1-ブテン共重合体やエチレン-1-ヘキセン共重合体、さらにエチレン-プロピレン共重合体とポリプロピレンとのブレンドは、相分離構造を形成

する。ただし、エチレン-1-ブテン共重合体やエチレン-1-ヘキセン共重合体を用いた場合には、 $\alpha$ -オレフィンの共重合分率が 50 モル%に近づくにつれて、分散粒子径が小さくなることが明らかになった。すなわち、適切な一次構造のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を選ぶことにより、相構造の制御されたポリプロピレン系ブレンドが得られる。

第 3 章では、ポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体とのブレンドの溶融粘弾性挙動について調べた。その結果、溶融状態における相溶性が結晶化後の相構造に強い影響を及ぼすことが明らかになった。すなわち、1-ヘキセンの共重合分率が 50 モル%を越えるエチレン-1-ヘキセン共重合体とポリプロピレンとのブレンドの動的弾性率は、ブレンドを構成する成分であるエチレン-1-ヘキセン共重合体の弾性率とポリプロピレンの弾性率との間の値を示すのに対して、1-ヘキセンの共重合分率が 50 モル%未満のエチレン-1-ヘキセン共重合体を用いたブレンドでは、低周波数領域の貯蔵弾性率がポリプロピレンやエチレン-1-ヘキセン共重合体の貯蔵弾性率よりも高い値を示し、相分離構造に起因した長時間緩和が観測された。

第 4 章では、ポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体とのブレンドの結晶化挙動について調べた。その結果、溶融状態で相溶しているブレンドを融点近傍で結晶化する場合、エチレン-1-ヘキセン共重合体のブレンド比率が増加するにつれて結晶の線成長速度は低下することが明らかになった。一方、非相溶系ブレンドでは、エチレン-1-ヘキセン共重合体のブレンド比率に依存せず、ブレンドの線成長速度はポリプロピレンの線成長速度と同じ値を示す。また、溶融状態で相溶しているブレンドを急冷固化することにより、非晶領域が相溶した固体が得られるが、徐冷を行うと非晶領域における分子鎖の混合状態に変化が生じ、ポリプロピレンに富んだ領域とエチレン-1-ヘキセン共重合体に富んだ領域が現れることがわかった。

第 5、6 章では、相構造の異なるポリプロピレンとエチレン-1-ヘキセン共重合体のブレンド材料を用いて、相構造と力学的性質との関係を調べた。

第 5 章では、光学および音響学的測定を変形中に行うことによって構造の変形

機構を調べた。その結果、非晶領域で両高分子鎖の相互溶解が認められた相溶系ブレンドでは、球晶全体が延伸方向へ弾性的に変形しやすく、マイクロボイドなどの微視的な欠陥、さらにはクレイズやキャビテーションなどの巨視的な欠陥を生じにくいことがわかった。一方、相分離構造を形成している非相溶系ブレンドでは、変形初期からマイクロボイドなどの微視的な欠陥が数多く発生し、その後、可視光を散乱するようなボイドが相界面やエチレン-1-ヘキセン共重合体のドメイン内部に生じることが明らかになった。

第 6 章では、粘弾性体の構成方程式に非調和性と塑性変形とを考慮した非線形構成方程式を提案し、これに基づいてポリプロピレン系ブレンドの降伏以前の応力-ひずみ曲線を解析した。その結果、相溶系ブレンドでは塑性変形を生じにくいのに対して、非相溶系ブレンドでは変形初期において塑性変形が支配的に発生していることが明らかになった。一方、非調和性は、相構造に依存せず、材料のヤング率によって決定されることが明らかになった。

第 7 章では、架橋されたエチレン-プロピレン共重合体がポリプロピレンの連続相中に分散したポリプロピレン系ブレンドの溶融および固体粘弾性に関して調べた。溶融粘弾性の測定から、このブレンドは熱可塑性樹脂に特徴的な流動領域を示さず、ある一定以上のひずみが与えられると、架橋されたゴム粒子が転がり滑る機構で流動することがわかった。また、この流動に必要な剪断応力は剪断速度にほとんど依存しない。さらに、この章では固体状態における変形機構についても調べた。同一の試験片に繰り返してひずみを与えたところ、再負荷過程の応力-ひずみ曲線は、分子鎖の伸びきり効果が顕著になったゴムの応力-ひずみ曲線に近いことが明らかになった。また、最初のひずみ履歴によってポリプロピレン中に侵入していたゴム分子鎖が引き出されて新たに境界層を形成し、再負荷過程ではこの境界層の分子鎖がゴム弾性論に従って伸長すると考えることにより、実験で得られた応力-ひずみ曲線を説明できることがわかった。



本論文は、ポリプロピレンにゴム状のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体または三次元的に架橋されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体がブレンドされた材料の構造、さらに、その力学的性質について研究した成果をまとめたものである。本一連の研究によって、ポリプロピレン系ブレンドに対して、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の一次構造がブレンドの相構造に及ぼす影響、さらには相構造の違いが一軸延伸過程中的の応力の発現機構に及ぼす影響についての基礎的な知見を得ることができた。本研究で得られた知見や手法は、衝撃特性やクリープ破断特性などの実用上重要な特性を考察するうえで、その理解を助けると共に、材料設計に有益な指針を与えるものと期待している。

## 発表論文

### 1. 本論文に関係する研究報告

- (1) オレフィン系熱可塑性エラストマーのレオロジー特性  
日本レオロジー学会誌, **23**, 125 (1995).

山口政之, 鈴木謙一

第7章

- (2) Compatibility of Binary Blends of Polypropylene with Ethylene- $\alpha$ -olefin Copolymer.  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 87 (1996).

M. Yamaguchi, H. Miyata, and K. Nitta

第2章

- (3) Rheological Properties for Binary Blends of i-PP and Ethylene-1-hexene Copolymer.  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 467 (1997).

M. Yamaguchi, H. Miyata, K. Nitta and T. Masuda

第3章

- (4) Structure and Properties for Binary Blends of i-PP with Ethylene-1-hexene Copolymers. Crystallization and Morphology.  
*J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 953 (1997).

M. Yamaguchi, H. Miyata, and K. Nitta

第4章

- (5) ポリプロピレン/エチレン-1-ヘキセン共重合体ブレンドにおける結晶化条件の動力学的性質に及ぼす影響

日本レオロジー学会誌, **26**, 163 (1998).

山口政之, 宮田寛, 新田晃平

第4章

- (6) Mechanical Properties of Binary Blends of Polypropylene with Ethylene- $\alpha$ -olefin Copolymer.

*Polymer*, **39**, 53 (1998).

K. Nitta, K. Okamoto, and M. Yamaguchi

第5章

- (7) A Constitutive Equation for Nonlinear Stress-Strain Curves of Crystalline Polymers.

*J. Materials Science*, **33**, 1015 (1998).

K. Nitta and M. Yamaguchi

第6章

- (8) Optical and Acoustical Investigation of Stress-Strain Behavior for Isotactic Polypropylene/Ethylene-1-hexene Copolymer Blend.

*Polym. Eng. Sci.*, in press.

M. Yamaguchi and K. Nitta

第5章

- (9) Characterization of Nonlinear Stress-Strain Curves for Binary Blends of Isotactic Polypropylene with Ethylene- $\alpha$ -olefin Copolymer.

*J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, in press.

M. Yamaguchi and K. Nitta

第6章

- (10) Characterization of Rubber Elasticity for Polyolefin-based Thermoplastic Elastomer.

*J. Appl. Polym. Sci.*, to be submitted.

M. Yamaguchi and K. Nitta

第7章

## 2. その他の研究報告

- (1) Mechanical Characterization of the Crystallizing Mechanism of Syndiotactic Polystyrene.

*Macromolecules*, **31**, 3317 (1998).

K. Nitta, H. Nakatani, H. Yamada, M. Yamaguchi, and K. Soga

- (2) Effect of Molecular Structure in Branched Polyethylene on Adhesion Properties with Polypropylene.

*J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 457 (1998).

M. Yamaguchi

- (3) Structure and Mechanical Properties for Binary Blends of Polypropylene and Ethylene-1-hexene Copolymers.

*J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 701 (1999).

M. Yamaguchi, K. Suzuki, and H. Miyata

## 謝 辞

本研究論文のまとめにあたり、終始ご指導、ご鞭撻いただいた京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 升田利史郎教授に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行に関して、直接ご指導、ご鞭撻いただいた北陸先端科学技術大学院大学新素材センター 新田晃平助教授に深く感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、有意義なご助言をいただいた京都大学化学研究所 梶慶輔教授、鞠谷信三教授に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、ご指導、ご討論いただいた滋賀県立大学工学部材料科学科 田中皓助教授、来田村實信助教授、北陸先端科学技術大学院大学新素材センター 中谷久之先生に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、試料を提供していただくと共に、有意義なご助言をいただいた宮田寛氏に深く感謝の意を表します。また、実験を行う上で、ご助力を受けた岡本恵吉氏、鈴木謙一氏、森寺祥浩氏に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、ご理解をいただいた東ソー四日市研究所 秋元明所長、物性分析研究室 小河原謙介室長、松下駿博士、六代稔博士に深く感謝の意を表します。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたり、多大なるご尽力をいただいた古川博章氏に深く感謝の意を表します。

1999 年 2 月

山口政之